

Reaktionen von 1-Alkyl- und 1-Alkenyl- cyclopropandiazonium-Ionen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

KLAUS RODE

aus Essen

Bochum 1984

Reaktionen von 1-Alkyl- und 1-Alkenyl- cyclopropandiazonium-Ionen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

KLAUS RODE

aus Essen

Bochum 1984

Praktiken von 1. März und 1. April
einschließlich der
einschließlich der

DIPLOMATIE
im Bereich der
der Abteilung für
der Abteilung für

von
Klausur
aus

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse
Mitberichterstatter: Prof. Dr. W. R. Roth
Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1984

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Experimente wurden in der Zeit von Juni 1982 bis Mai 1984 unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse

am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich herzlich für die Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Meiner Frau Jutta

gewidmet

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1.	Einleitung 1
2.	Aufgabenstellung 5
3.	Reaktionen und Ergebnisse 7
3.1.	Desaminierung von N-Nitroso-N-(1-methylcyclopropyl)harnstoff (<u>4</u>) 7
3.1.1.	Desaminierung von <u>4</u> mit Natriumborant 7
3.1.2.	Desaminierung von <u>4</u> mit Thiophenolat 8
3.1.3.	Vergleichssubstanzen 8
3.1.4.	Diskussion 9
3.2.	Desaminierung von N-Nitroso-N-(1-(2-propen-1-yl)-cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>18</u>) und N-Nitroso-N-(1-(2-methyl-2-propen-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>19</u>) 10
3.2.1.	Synthese von <u>18</u> und <u>19</u> 10
3.2.2.	Desaminierung von <u>18</u> und <u>19</u> 11
3.2.3.	Vergleichssubstanzen 12
3.2.4.	Diskussion 14
3.3.	Desaminierung von N-Nitroso-N-(1-propylcyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>57</u>) 19
3.3.1.	Synthese von <u>57</u> 19
3.3.2.	Desaminierung von <u>57</u> 20
3.3.3.	Vergleichssubstanzen 21
3.3.4.	Diskussion 23
3.4.	Desaminierung von N-Nitroso-N-(1-(3-hydroxyprop-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>72</u>) 26
3.4.1.	Synthese von <u>72</u> 26
3.4.2.	Desaminierung von <u>72</u> 27
3.4.3.	Vergleichssubstanzen 28
3.4.4.	Diskussion 29

3.5.	Desaminierung von N-Nitroso-N-(1-(3-buten-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethyl- ester (<u>85</u>)	33
3.5.1.	Synthese von <u>85</u>	33
3.5.2.	Desaminierung von <u>85</u>	34
3.5.3.	Vergleichssubstanzen	36
3.5.4.	Diskussion	39
3.6.	Desaminierung von N-Nitroso-N-(1-(4,4-di- deutero-3-buten-1-yl)cyclopropyl)carbamid- säuremethylester (<u>120</u>)	42
3.6.1.	Synthese von <u>120</u>	44
3.6.2.	Desaminierung von <u>120</u> und Diskussion	45
3.7.	Diazotierung von 2-Methylen-5-hexen-1-amin (<u>133</u>) und 6-Methyl-2-methylen-5-hepten-1- amin (<u>134</u>)	46
3.7.1.	Synthese von <u>133</u> und <u>134</u>	46
3.7.2.	Diazotierung von <u>133</u> und <u>134</u>	47
3.7.3.	Diskussion	48
3.8.	Zusammenfassende Diskussion	51
4.	Experimenteller Teil	57
4.1.	Geräte und Betriebsbedingungen	57
4.1.1.	Analytische Gaschromatographie (AGC)	57
4.1.2.	Präparative Gaschromatographie (PGC)	57
4.1.3.	Infrarotspektroskopie (IR)	58
4.1.4.	¹ H-NMR-Spektroskopie	58
4.1.5.	Massenspektroskopie	58
4.1.6.	² H-NMR-Spektroskopie	59
4.1.7.	Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)	59
4.1.8.	Schmelzpunktbestimmung	59
4.1.9.	Siedepunkte	59
4.1.10.	Elementaranalysen	59

5.	Allgemeine Arbeitsvorschriften	60
5.1.	Darstellung von 2-substituierten Allyl- alkoholen	60
5.2.	Darstellung von Methylethern nach Williamson	60
6.	Synthesen und Reaktionen zu 3.1.	61
6.1.	Reduktive Desaminierung von N-Nitroso-N-(1-methylcyclopropyl)harnstoff (<u>4</u>) in Gegenwart von Natriumborarat	61
6.2.	Desaminierung von <u>4</u> in Gegenwart von Thio- phenolat	62
6.3.	Vergleichssubstanzen	63
6.3.1.	Methallylphenylsulfid (<u>17</u>)	63
6.3.2.	Methylcyclopropan (<u>14</u>) und Isobutylen (<u>15</u>)	63
7.	Synthesen und Reaktionen zu 3.2.	64
7.1.	Synthese von N-Nitroso-N-(1-(2-propen-1-yl)-cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>18</u>)	64
7.1.1.	1-(2-Propen-1-yl)cyclopropan-carbonsäure (<u>20</u>)	64
7.1.2.	N-(1-(2-Propen-1-yl)cyclopropyl)carbamid- säuremethylester (<u>23</u>)	65
7.1.3.	N-Nitroso-N-(1-(2-propen-1-yl)cyclopropyl)car- bamidsäuremethylester (<u>18</u>)	67
7.2.	Desaminierung von <u>18</u>	68
7.3.	Vergleichssubstanzen	69
7.3.1.	Synthese von 2-Methoxymethyl-1,4-pentadien (<u>25</u>)	69
7.3.1.1.	2-Methylen-4-penten-1-ol (<u>37</u>)	69
7.3.1.2.	2-Methoxymethyl-1,4-pentadien (<u>25</u>)	69
7.3.2.	Synthese von Allylidencyclopropan (<u>26</u>)	70
7.3.2.1.	3-Brompropyltriphenylphosphoniumbromid (<u>35</u>)	70
7.3.2.2.	Allylidencyclopropan (<u>26</u>)	71
7.3.3.	Synthese von 1-Methoxy-1-(2-propen-1-yl)- cyclopropan (<u>28</u>)	71
7.3.3.1.	2-Methoxy-1,4-pentadien (<u>40</u>)	71
7.3.3.2.	N-Nitroso-N-methyl-p-toluolsulfonsäureamid	73
7.3.3.3.	1-Methoxy-1-(2-propen-1-yl)cyclopropan (<u>28</u>)	73

7.3.4.	Synthese von (1-Methoxy-2-propen-1-yl)- cyclopropan (<u>29</u>)	75
7.3.4.1.	Cyclopropanmethanol (<u>111</u>)	75
7.3.4.2.	Cyclopropancarbaldehyd (<u>112</u>)	75
7.3.4.3.	α -Vinylcyclopropanmethanol (<u>113</u>)	76
7.3.4.4.	(1-Methoxy-2-propen-1-yl)cyclopropan (<u>29</u>)	77
7.3.5.	Synthese von 5-Methoxyspirohexan (<u>27</u>)	78
7.3.5.1.	3-Methoxycyclobutanon (<u>45</u>)	78
7.3.5.2.	Methyltriphenylphosphoniumbromid	78
7.3.5.3.	3-Methoxy-1-methylen-cyclobutan (<u>46</u>)	79
7.3.5.4.	5-Methoxyspirohexan (<u>27</u>)	80
7.4.	Synthese von N-Nitroso-N-(1-(2-methyl-2-pro- pen-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethyl- ester (<u>19</u>)	81
7.4.1.	Methallylbromid	81
7.4.2.	1-(2-Methyl-2-propen-1-yl)cyclopropan- carbonsäure (<u>22</u>)	81
7.4.3.	N-(1-(2-Methyl-2-propen-1-yl)cyclopropyl)- carbamidsäuremethylester (<u>24</u>)	82
7.4.4.	N-Nitroso-N-(1-(2-methyl-2-propen-1-yl)- cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>19</u>)	83
7.5.	Desaminierung von <u>19</u>	84
7.6.	Vergleichssubstanzen	85
7.6.1.	2-Methylpropenyldicyclopropan (<u>31</u>)	85
7.6.2.	Synthese von 5-Methoxy-5-methylspiro- hexan (<u>32</u>)	86
7.6.2.1.	3-Methoxy-3-methylcyclobutanon (<u>47</u>)	86
7.6.2.2.	3-Methoxy-3-methyl-1-methylen-cyclobutan (<u>48</u>)	87
7.6.2.3.	5-Methoxy-5-methylspirohexan (<u>32</u>)	88
7.6.3.	Synthese von 1-Methoxy-1-(2-methyl-2-pro- pen-1-yl)cyclopropan (<u>33</u>)	89
7.6.3.1.	2-Methoxy-4-methyl-1,4-pentadien (<u>41</u>)	89
7.6.3.2.	1-Methoxy-1-(2-methyl-2-propen-1-yl)cyclo- propan (<u>33</u>)	90
7.6.4.	(1-Methoxy-2-methyl-2-propen-1-yl)cyclo- propan (<u>34</u>)	91

8.	Synthesen und Reaktionen zu 3.3.	92
8.1.	Synthese von N-Nitroso-N-(1-propylcyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>57</u>)	92
8.1.1.	1-Propylcyclopropan-carbonsäure (<u>53</u>)	92
8.1.2.	N-(1-Propylcyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>56</u>)	94
8.1.3.	N-Nitroso-N-(1-propylcyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>57</u>)	95
8.2.	Desaminierung von <u>57</u>	95
8.3.	Vergleichssubstanzen	96
8.3.1.	Propylidencyclopropan (<u>59</u>)	96
8.3.2.	Synthese von 1-Methoxy-1-propylcyclopropan (<u>60</u>)	97
8.3.2.1.	2-Methoxy-1-penten (<u>69</u>)	97
8.3.2.2.	1-Methoxy-1-propylcyclopropan (<u>60</u>)	99
8.3.3.	Synthese von 2-Methoxymethyl-1-penten (<u>58</u>)	100
8.3.3.1.	2-Methylen-1-pentanol (<u>67</u>)	100
8.3.3.2.	2-Methoxymethyl-1-penten (<u>58</u>)	101
8.3.4.	Synthese von (1-Methoxyprop-1-yl)cyclopropan (<u>61</u>)	102
8.3.4.1.	α -Ethylcyclopropanmethanol (<u>71</u>)	102
8.3.4.2.	(1-Methoxyprop-1-yl)cyclopropan (<u>61</u>)	103
8.3.5.	Synthese von 1-Ethyl-1-methoxycyclobutan (<u>63</u>)	104
8.3.5.1.	1-Ethylcyclobutanol (<u>66</u>)	104
8.3.5.2.	1-Ethyl-1-methoxycyclobutan (<u>63</u>)	105
8.3.6.	Synthese von Cyclopropylethylketontosylhydrazon (<u>62</u>)	105
8.3.6.1.	Cyclopropylethylketon (<u>64</u>)	105
8.3.6.2.	Cyclopropylethylketontosylhydrazon (<u>62</u>)	106
8.3.6.3.	Photolyse von <u>62</u>	107
9.	Synthesen und Reaktionen zu 3.4.	108
9.1.	Synthese von N-Nitroso-N-(1-(3-hydroxyprop-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>72</u>)	108
9.1.1.	N-(1-(3-Hydroxyprop-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>73</u>)	108

9.1.2.	N-Nitroso-N-(1-(3-hydroxyprop-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>72</u>)	109
9.2.	Desaminierung von <u>72</u>	110
9.2.1.	Präparative Desaminierung von <u>72</u>	111
9.3.	Vergleichssubstanzen	115
9.3.1.	Synthese von 3(4H)-Methylendihydro(2H)pyran (<u>79</u>)	115
9.3.1.1.	3-Hydroxytetrahydropyran (<u>83</u>)	115
9.3.1.2.	Dihydro(2H)pyran-3(4H)-on (<u>84</u>)	115
9.3.1.3.	3(4H)-Methylendihydro(2H)pyran (<u>79</u>)	116
9.3.2.	3-Cyclopropyl-3-methoxy-1-propanol (<u>80</u>)	117
10.	Synthesen und Reaktionen zu 3.5.	118
10.1.	Synthese von N-Nitroso-N-(1-(3-buten-1-yl)-cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>85</u>)	118
10.1.1.	1-(2-Propen-1-yl)cyclopropancarbonsäuremethylester (<u>86</u>)	118
10.1.2.	1-(3-Hydroxyprop-1-yl)cyclopropancarbonsäuremethylester (<u>87</u>)	119
10.1.3.	1-(3-Oxoprop-1-yl)cyclopropancarbonsäuremethylester (<u>88</u>)	121
10.1.4.	1-(3-Buten-1-yl)cyclopropancarbonsäuremethylester (<u>89</u>)	122
10.1.5.	1-(3-Buten-1-yl)cyclopropancarbonsäure (<u>90</u>)	123
10.1.6.	N-(1-(3-Buten-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>91</u>)	124
10.1.7.	N-Nitroso-N-(1-(3-buten-1-yl)cyclopropyl)-carbamidsäuremethylester (<u>85</u>)	125
10.2.	Desaminierung von <u>85</u>	125
10.3.	Photolyse von 4-Methylencyclohexanontosylhydrazon (<u>99</u>)	126
10.3.1.	4-Methylencyclohexanontosylhydrazon (<u>99</u>)	126
10.3.2.	Photolyse von <u>99</u>	127
10.4.	Vergleichssubstanzen	128
10.4.1.	Synthese von 3-Butenylidencyclopropan (<u>95</u>)	128

10.4.1.1.	Methylen cyclopropan (<u>106</u>)	128
10.4.1.2.	1-Brom-1-brommethylcyclopropan (<u>107</u>)	129
10.4.1.3.	1-Brommethylcyclopropan (<u>108</u>)	129
10.4.1.4.	3-Butenylidencyclopropan (<u>95</u>)	130
10.4.2.	Synthese von 1-(3-Buten-1-yl)-1-methoxy- cyclopropan (<u>96</u>)	131
10.4.2.1.	2-Methoxy-1,5-hexadien (<u>110</u>)	131
10.4.2.2.	1-(3-Buten-1-yl)-1-methoxycyclopropan (<u>96</u>)	131
10.4.3.	Synthese von (1-Methoxy-3-buten-1-yl)- cyclopropan (<u>97</u>)	132
10.4.3.1.	α -(2-Propen-1-yl)cyclopropanmethanol (<u>114</u>)	132
10.4.3.2.	(1-Methoxy-3-buten-1-yl)cyclopropan (<u>97</u>)	133
10.4.4.	Synthese von 2-Methoxymethyl-1,5-hexa- dien (<u>92</u>)	134
10.4.4.1.	2-Methylen-5-hexen-1-ol (<u>105</u>)	134
10.4.4.2.	2-Methoxymethyl-1,5-hexadien (<u>92</u>)	135
10.4.5.	Synthese von 1-Methoxy-4-methylencyclo- hexan (<u>93</u>)	136
10.4.5.1.	7,12-Dioxaspiro(5,6) dodecan-3-on (<u>101</u>)	136
10.4.5.2.	3-Methylen-7,12-dioxaspiro(5,6) do- decan (<u>102</u>)	137
10.4.5.3.	4-Methylencyclohexanon (<u>103</u>)	138
10.4.5.4.	4-Methylencyclohexanol (<u>104</u>)	138
10.4.5.5.	1-Methoxy-4-methylencyclohexan (<u>93</u>)	139
10.4.6.	Synthese von 5-Methoxyspiro(2,4)heptan (<u>98</u>)	140
10.4.6.1.	Spiro(2,4)heptan-4-ol (<u>116</u>)	140
10.4.6.2.	Spiro(2,4)heptan-4-ol-xanthogenat (<u>117</u>)	140
10.4.6.3.	Spiro(2,4)hept-4-en (<u>118</u>)	141
10.4.6.4.	Spiro(2,4)heptan-5-ol (<u>119</u>)	141
10.4.6.5.	5-Methoxyspiro(2,4)heptan (<u>98</u>)	142
11.	Synthesen und Reaktionen zu 3.6.	143
11.1.	Synthese von N-Nitroso-N-(1-(4,4-dideutero- 3-buten-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäureme- thylester (<u>120</u>)	143

	Seite
11.1.1.	$^2\text{H}_2$ -Methylenjodid 143
11.1.2.	1-(4,4-Dideutero-3-buten-1-yl)cyclopropan-carbonsäuremethylester (<u>130</u>) 143
11.1.3.	1-(4,4-Dideutero-3-buten-1-yl)cyclopropan-carbonsäure (<u>131</u>) 144
11.1.4.	N-(1-(4,4-Dideutero-3-buten-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>132</u>) 145
11.1.5.	N-Nitroso-N-(1-(4,4-dideutero-3-buten-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (<u>120</u>) 146
11.1.6.	Präparative Desaminierung von <u>120</u> 146
12.	Synthesen und Reaktionen zu 3.7. 148
12.1.	Synthese von 2-Methylen-5-hexen-1-amin (<u>133</u>) 148
12.1.1.	2-Brommethyl-1,5-hexadien (<u>136</u>) 148
12.1.2.	2-Methylen-5-hexen-1-azid (<u>138</u>) 149
12.1.3.	2-Methylen-5-hexen-1-amin (<u>133</u>) 149
12.2.	Diazotierung von <u>133</u> 150
12.3.	Synthese von 6-Methyl-2-methylen-5-hepten-1-amin (<u>134</u>) 151
12.3.1.	Cyclopropan-carbonsäureethylester (<u>140</u>) 151
12.3.2.	1-Brom-4-methyl-3-penten (<u>141</u>) 152
12.3.3.	6-Methyl-2-methylen-5-hepten-1-ol (<u>135</u>) 152
12.3.4.	2-Brommethyl-6-methyl-1,5-heptadien (<u>137</u>) 153
12.3.5.	6-Methyl-2-methylen-5-hepten-1-azid (<u>139</u>) 154
12.3.6.	6-Methyl-2-methylen-5-hepten-1-amin (<u>134</u>) 154
12.4.	Diazotierung von <u>134</u> 155
13.	Literaturverzeichnis 156

1. Einleitung

Die alkalische Spaltung von N-Nitrosoacylaminen eignet sich zum Studium von Desaminierungsreaktionen in nucleophilen Medien.

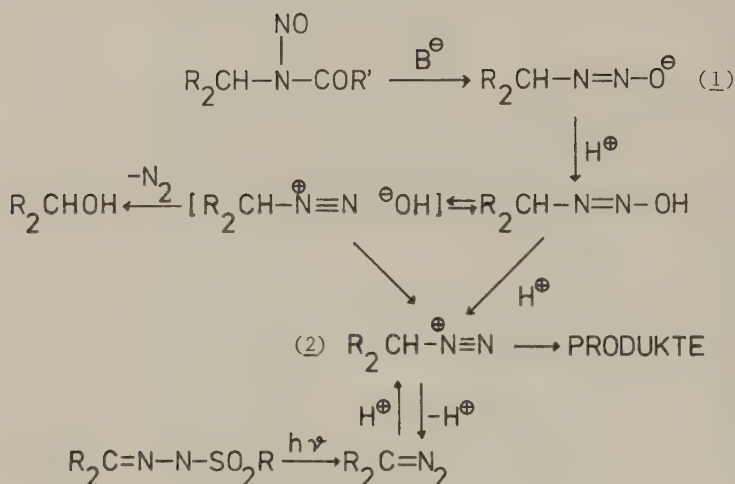
Im einleitenden Schritt dieser Reaktion entsteht zunächst Alkandiazotat. Geht man von N-Nitrosocarbamidsäureestern aus, wird dabei nach Basenangriff auf den Carbonylkohlenstoff Kohlen säureester frei.¹⁾ Bei N-Nitrosoharnstoffen erfolgt der Basenangriff auf die N-H-Bindung unter Eliminierung von Cyanat.²⁾ Die Alkandiazotat-Stufe 1 (siehe Schema 1¹⁷⁾) läßt sich aus aprotischen Medien in Form ihres Alkalisalzes isolieren.³⁾ In protischen Lösungsmitteln erfolgt, sofern sich keine Reaktionsmöglichkeit des Diazotats mit geeigneten funktionellen Gruppen im gleichen Molekül ergibt, schnelle Protonierung zum (nicht isolierbaren) Diazohydroxid und Diazonium-Ion. Das Diazohydroxid kann in einer "Nebenschluß"-Reaktion über Ionenpaar-Prozesse Alkohole liefern.⁴⁾

Wichtigster Ort der Reaktionsverzweigung ist jedoch das solvatisierte Alkandiazonium-Ion, das mit internen oder externen Nucleophilen reagiert oder in Stickstoff und Kohlenstoffkationen zerfällt.

Das Alkandiazonium-Ion kann gegebenenfalls zur Diazoverbindung deprotoniert werden. Ist diese Reaktion reversibel,^{2a)} so eröffnet die Photolyse von Sulfonylhydrazon-Anionen eine weitere bequeme Methode zur Darstellung von Alkandiazonium-Ionen 2 in alkalischer Lösung. In dieser photochemischen Variante der Bamford-Stevens-Reaktion⁵⁾ wird die nach Eliminierung von Sulfinat erhaltene Diazoverbindung durch das Lösungsmittel protoniert. Der Zerfall zum Carben spielt besonders bei sekundären Diazoverbindungen in protischen Lösungsmitteln praktisch keine Rolle.

In saurer wäßriger Lösung oder in Eisessig erfolgt die Erzeugung von Diazonium-Ionen aus den entsprechenden primären Aminen durch Diazotierung mit Natriumnitrit bei pH 3 - 5.⁶⁾

Schema 1



Die geringe Aktivierungsenergie (3-5 kcal/mol) ⁷⁾ für den (exothermen) Zerfall in Carbenium-Ionen und Stickstoff macht aliphatische Diazonium-Ionen im Gegensatz zu ihren aromatischen Analogen äußerst instabil. Kinetische Messungen geben keine Auskunft über den Zerfall von Alkyldiazonium-Ionen, da vorgelagerte Schritte und Gleichgewichte geschwindigkeitsbestimmend sind.

Einige aliphatische Diazonium-Ionen reagieren jedoch unter nucleophiler Beteiligung des Lösungsmittels, besonders wenn der unimolekulare Zerfall zu einem energiereichen Carbenium-Ion führt. So können Produkte aus primären Diazonium-Ionen unter Inversion gebildet werden.

Ein besonderes Merkmal stabiler Diazonium-Ionen ist die Azokupplung, die bei aliphatischen Vertretern bisher nur bei Cyclopropandiazonium-Ionen beobachtet wurde. ⁸⁾

Die geringe Tendenz von Cyclopropandiazonium-Ionen zur Stickstoffabgabe geht auf die Hybridisierung der exocyclischen Orbitale im Dreiring (sp^2)⁹⁾ und auf die hohe Energie des Cyclopropylkations zurück.¹⁰⁾ Die Stabilität von Cyclopropandiazonium-Ionen führt zu (stereochemisch nachgewiesenen) S_N2 -Reaktionen mit starken Nucleophilen.¹¹⁾ Selbst 1-Methylcyclopropandiazonium-Ionen reagieren mit Methanol unter Inversion.¹²⁾

Für die nach den Regeln von Woodward und Hoffmann¹³⁾ disrotatorisch verlaufende Ringöffnung von Cyclopropandiazonium-Ionen ist sowohl ein stufenweiser als auch ein synchroner Mechanismus denkbar. Bei allen bisher untersuchten Cyclopropylhalogeniden und -toluolsulfonaten, bei denen eine elektrocyclische Ringöffnung möglich ist und die keine +M-Substituenten¹⁴⁾ in α -Position tragen, sprechen kinetische und stereochemische Kriterien sowie das Fehlen von Produkten mit intaktem Dreiring für einen Synchronmechanismus.¹⁵⁾ Dabei rotieren Substituenten in trans-Stellung zur Abgangsgruppe nach außen und Substituenten in cis-Stellung zur Abgangsgruppe nach innen. Die Bevorzugung einer Drehrichtung läßt sich durch eine S_N2 -artige anchimere Unterstützung der aufbrechenden σ -Bindung beim Austritt der nucleofugen Gruppe erklären.¹⁶⁾

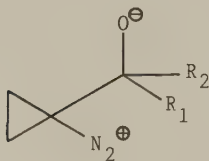
Cyclopropandiazonium-Ionen zeigen je nach sterischen und elektronischen Gegebenheiten stufenweise oder synchrone Ringöffnung¹⁷⁾ unter Bildung delokalisierter Allylkationen. Der Zerfall von Cyclopropandiazonium-Ionen, die durch alkalische Spaltung von N-Nitrosoacylaminen bequem zugänglich sind, hat wertvolle Einblicke in das Verhalten acyclischer Allylkationen ermöglicht.^{18), 19), 20)}

Wie schon oben angedeutet sind Produktverteilung und Stereochemie bei Desaminierungsreaktionen in der Regel anders als bei S_N1 -Solvolysen von Halogeniden und Sulfonsäureestern. Ursache für diesen Befund ist der leichte Austritt des Stickstoffs beim Diazonium-Zerfall, der die Unterschiede in den Aktivierungsenergien konkurrierender Reaktionen reduziert (compressed energy scale).⁷⁾ Vom energiereichen Diazonium-

Ion aus werden Übergangszustände und Zwischenstufen durchlaufen, die aus selektiveren, kationenbildenden Vorstufen nicht zugänglich sind.²¹⁾

Eliminierungsreaktionen, die über Diazonium-Ionen verlaufen, bilden in verstärktem Maße thermodynamisch instabilere Produkte. Bei Umlagerungen geben nicht elektronische Faktoren den Ausschlag über die Wanderungstendenz der Substituenten des Nachbarkohlenstoffs, sondern das Konformeren-Gleichgewicht des Diazonium-Ions. Bevorzugt wandert der Rest, der sich in trans-Stellung zur Diazonium-Gruppe befindet. Die Wirksamkeit der konformativen Kontrolle steigt, je kürzer die Lebensdauer der reaktiven Zwischenstufe ist.²²⁾

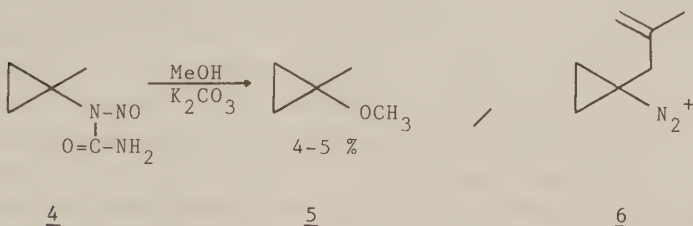
Über die Reaktionen tertiärer Cyclopropandiazonium-Ionen ist bisher wenig bekannt. So erhielt Pham²³⁾ durch Addition von Diazocyclopropan an Aldehyde und Ketone Zwitterionen des Typs 3, die unter vollständigem Ringerhalt ausschließlich intramolekular im Sinne einer Semi-Pinakol-Umlagerung abreagieren. Die dabei beobachtete Wanderungstendenz der Reste R_1 und R_2 spricht für eine überwiegende konformative Kontrolle der Umlagerungen.



2. Aufgabenstellung

In der vorangegangenen Diplomarbeit ³⁶⁾ wurde die elektrocyclische Ringöffnung von Cyclopropandiazonium-Ionen unter den Bedingungen der alkalischen Nitrosoacylamin-Spaltung in Methanol zum Studium der inter- und intramolekularen elektrophilen Addition der dabei entstehenden Allylkationen an Alkene herangezogen. Die kationischen Zwischenstufen wurden dabei vom Lösungsmittel abgefangen.

Es zeigte sich, daß das tertiäre Cyclopropandiazonium-Ion aus 4 neben Ringöffnung noch 4-5% 5 lieferte und der Methallylrest in 6 weitere Konkurrenzreaktionen unter Erhalt des Dreirings ermöglicht. Das aus 6 gebildete Allylkation geht jedoch keine Cyclisierung ein.

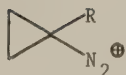


In dieser Arbeit soll zunächst versucht werden durch geeignete Reaktionspartner die Cyclopropylzwischenstufe aus 4 wirkungsvoller abzufangen.

Durch Synthese der entsprechenden Vergleichssubstanzen sollen die Reaktionen von 6 geklärt werden, von denen bisher die 1,2-H-Verschiebung gesichert ist, direkte Substitution und Eliminierung aber noch zu beweisen sind. Ferner ist zu klären, ob die Doppelbindung am Zerfall des Diazonium-Ions beteiligt ist.

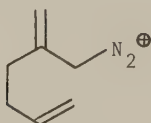
Um den Einfluß unterschiedlicher Alkylreste auf das Reaktionsverhalten tertiärer Cyclopropandiazonium-Ionen zu untersuchen,

sollen 7, 8, 9 und 10 durch alkalische Spaltung der entsprechenden N-Nitrosocarbamidsäuremethylester in Methanol generiert werden, wobei 7, 9 und 10 jeweils auch intramolekulare Reaktionen des Allylkations ermöglichen. Deuterium-Markierung in 11 soll eine eventuelle Cope-Umlagerung des daraus gebildeten Allylkations nachweisen.

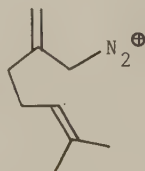


	R
<u>7</u>	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
<u>8</u>	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
<u>9</u>	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
<u>10</u> (<u>11</u>)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2(\text{D}_2)$

Mit dem Verhalten der völlig delokalisierten Allylkationen aus Cyclopropanvorläufern in Methanol soll das der primären Allyldiazonium-Ionen 12 und 13 verglichen werden, deren Erzeugung aus den entsprechenden Aminen durch Diazotierung erfolgt.



12



13

3. Reaktionen und Ergebnisse

3.1. Desaminierung von N-Nitroso-N-(1-methylcyclopropyl)-harnstoff (4)

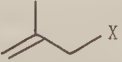
3.1.1. Desaminierung von 4 mit Natriumborant

Cyclopropandiazonium-Ionen, deren elektrocyclische Ringöffnung aus sterischen Gründen erschwert ist, werden von Natriumborant wirksam als Kohlenwasserstoffe mit intaktem Dreiring abgefangen,²⁴⁾ wobei der Mechanismus unklar ist. Bei aliphatischen Diazonium-Ionen verläuft die Kohlenwasserstoffbildung über Carbenium-Ionen.²⁵⁾

Die Fähigkeit zur Azokupplung macht jedoch bei Cyclopropandiazonium-Ionen in Anlehnung an aromatische Analoge einen alternativen Mechanismus denkbar. So reagieren Aryldiazonium-Ionen in Methanol mit Natriumborant durch Hydridübertragung auf den endständigen Stickstoff der Diazonium-Gruppe zu Diazenen, die im Alkalischen in Stickstoff und Carbanionen zerfallen.²⁶⁾

Sollte das Diazonium-Ion aus 4 nach einem Diazen-Mechanismus reagieren, entsteht überwiegend Methylcyclopropan (14), da die Aktivierungsenergie für die Ringöffnung des Cyclopropylanions hoch ist.²⁷⁾ Reaktionen zwischen Natriumborant und kationischen Zwischenstufen läßt überwiegend Isobuten (15) erwarten.

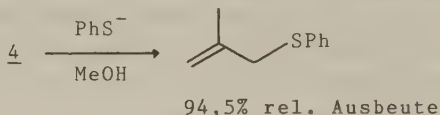
Tabelle 1

Ansatz				
T = -15°C;	(X=H) (X=OMe)	(X=H) (X=OMe)		
0,35 mmol <u>4</u> in MeOH zu	<u>14</u> <u>5</u>	<u>15</u> <u>16</u>	<u>5/14</u>	<u>16/15</u>
13,2 mmol NaBH ₄ in	rel. %			
5 ml 0,1N MeONa/MeOH;	2,8 3,4	41,9 51,9	1,2	1,2

Wie Tabelle 1 zeigt, ergab die Umsetzung von 4³⁶⁾ mit Natriumborant in Methanol/Methanolat neben Methylether 16⁷⁰⁾ überwiegend 15.

3.1.2. Desaminierung von 4 mit Thiophenolat

Die hohe Nucleophilie von Thiophenolat ²⁸⁾ wird durch Ionenpaar-Reaktion mit Neopentandiazonium-Ionen demonstriert: im Gegensatz zu Methanolat, das unter vergleichbaren Bedingungen überwiegend umgelagertes Produkt liefert, substituiert Thiophenolat den Stickstoff innerhalb des Ionenpaares ohne Umlagerung.²⁹⁾



17

Die Umsetzung von 4 mit Thiophenolat lieferte zu 94,5% Allylprodukt 17 und zu 5,5% ein Produkt mit ähnlicher Retentionszeit wie 17, auf dessen Identifizierung verzichtet wurde, da es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um das Cyclopropanderivat handelte.

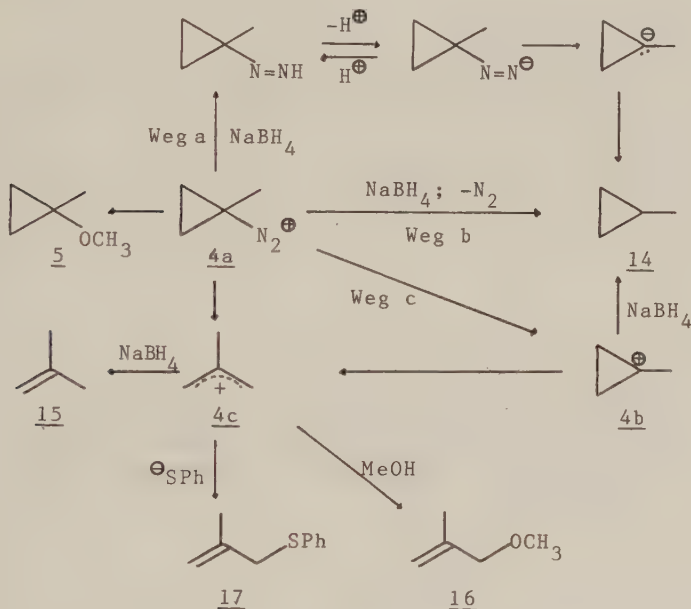
3.1.3. Vergleichssubstanzen

Die Kohlenwasserstoffe 14 und 15 wurden im Gemisch (14:15=0,8) durch alkalisch thermische Zersetzung von Isobutyraldehyd-tosylhydrazon in Diglyme mit Natriummethanolat hergestellt. Substitution mit Thiophenolat lieferte 17 ³¹⁾ aus Methallylchlorid. Herrn Dr. M. Buschhoff danke ich für hinterlassenes 1-Methoxy-1-methyl-cyclopropan (5).

3.1.4. Diskussion

Die geringe Menge von 14 läßt keine eindeutige Aussage über dessen Entstehung zu. Zur Diskussion stehen neben dem Diazen-Mechanismus (Weg a, Schema 2) bimolekulare Reaktion mit Natriumboranat (Weg b) und monomolekulare Reaktion (Weg c).

Schema 2



$\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen von Natriumboranat wurden bisher nicht beobachtet.³²⁾

Eine Betrachtung der Quotienten $\underline{5}:\underline{14}=1,2$ und $\underline{16}:\underline{15}=1,2$ macht einen $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus wenig wahrscheinlich: die energiereiche Zwischenstufe 4b sollte in einer diffusionskontrollierten Reaktion andere Produktverhältnisse mit den nucleophilen Reak-

tionspartnern (MeOH , MeO^- , NaBH_4) liefern als das mesomerie-stabilisierte Allylkation 4c ^{*}.

Dies macht Weg a für die Bildung von 14 wahrscheinlich. Größere Sicherheit hierüber könnte durch Deuterium-Einbau-Experimente erhalten werden.

Nach stereochemischen Untersuchungen an 2-deuteriummarkiertem 4a entsteht 5 unter Inversion.¹²⁾ Danach ist ein planares 4b als Zwischenstufe für die Ringerhaltungsprodukte ebenfalls auszuschließen.

Der Befund, daß auch starke Nucleophile, wie Thiophenolat, 4a nicht effizienter abfangen als Methanol/Methanolat spricht für einen frühen Übergangszustand der Substitution mit einer langen und schwachen Bindung zur Lewis-Base. Dies nivelliert Unterschiede in der Nucleophilie der eintretenden Gruppe und reduziert die sterischen Wechselwirkungen für den bimolekularen ¹²⁾ Verlauf.

3.2. Desaminierung von N-Nitroso-N-(1-(2-propen-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (18) und N-Nitroso-N-(1-(2-methyl-2-propen-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (19)

3.2.1. Synthese von 18 und 19

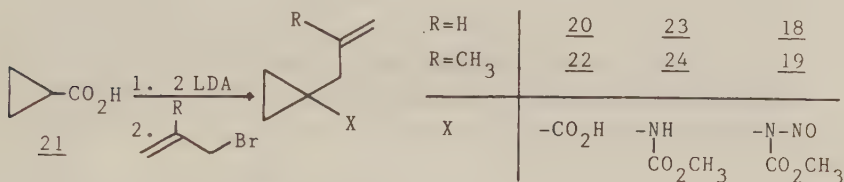
Die kürzlich von Warner und Le ³⁴⁾ veröffentlichte Umsetzung von Elektrophilen mit dem Dianion von 21 ermöglicht einen bequemen Zugang zu tertiären Cyclopropan-carbonsäuren. ^{**} Die geringe Ausbeute (ca. 38%), die auch durch Variation der Reaktionsbedingungen gegenüber Literaturangaben nur unwesentlich gesteigert werden konnte, kann durch wiederhol-

* Nach theoretischen Berechnungen beträgt der Energieunterschied zwischen 4b und 4c ca. 19 kcal/mol.³³⁾

** Bis auf das von den Autoren angegebene Methyljodid reagieren nach eigenen Erfahrungen nur Allylhalogenide.

tes Umsetzen der zurückgewonnenen Cyclopropan-carbonsäure (21) ausgeglichen werden.

So ergab Umsetzung von Allylbromid bzw. Methallylbromid ³⁵⁾ mit dem Dianion von 21 die Säuren 20 ³⁴⁾ bzw. 22. ³⁶⁾ Curtius-Abbau zum Carbamidsäuremethylester und anschließende Nitrosierung mit Distickstofftetroxid führte zu 18 bzw. 19. ³⁶⁾



3.2.2. Desaminierung von 18 und 19

Da die alkalische Zersetzung von 18 bzw. 19 mit Kaliumcarbonat in Methanol das gleiche Reaktionsmuster liefert und die unterschiedlich substituierte Doppelbindung den relativen Anteil der Reaktionsprodukte nur wenig verändert (Tabelle 2), ist eine gemeinsame Betrachtung der Ergebnisse angebracht.

Tabelle 2

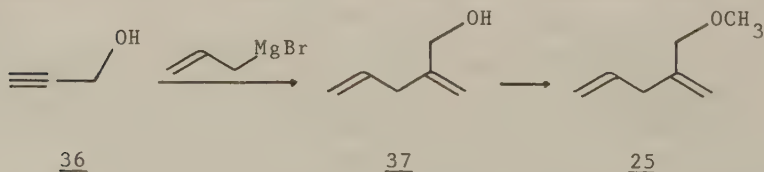
rel. %						
Ansatz						
je 0,1 mmol <u>18</u> bzw. <u>19</u> mit 1,1 mmol K ₂ CO ₃ in 2ml abs. MeOH	R=H <u>25</u> 78,0	<u>26</u> 14,5	<u>28</u> 4,3	<u>29</u> 2,7	<u>27</u> 0,5	<u>26/29</u> 5,4
	R=CH ₃ <u>30</u> 66,6	<u>31</u> 21,2	<u>33</u> 6,0	<u>34</u> 5,0	<u>32</u> 1,2	<u>31/34</u> 4,2

Sowohl 18 als auch 19 bilden überwiegend offenkettige Allyl-ether (25 bzw. 30), wobei 19 weniger Ringöffnung zeigt. Die Kohlenwasserstoffe 26 und 31 stellen jeweils den größten Anteil an Cyclopropanderivaten, gefolgt von den Cyclopropyl-ethern 28 bzw. 33 und den Allylethern 29 und 34. Mit Bildung der Spiro-Verbindungen 27 und 32 ist das Reaktionspotential von 18 bzw. 19 in Methanol vollständig ausgeschöpft.

Die Identifizierung der Desaminierungsprodukte von 18 bzw. 19 erfolgte durch unabhängige Synthese* und anschließenden Vergleich der Retentionszeiten mittels GC auf unterschiedlichem Säulenmaterial (s. exp. Teil).

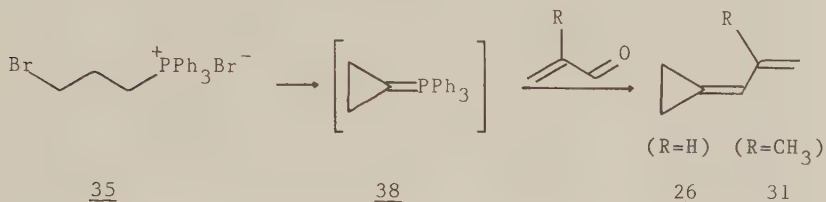
3.2.3. Vergleichssubstanzen

Kupfer(I)jodid-katalysierte Addition von Allylmagnesiumbromid an Propargylalkohol lieferte in 59%iger Ausbeute Alkohol 37.³⁷⁾ Veretherung von 37 mit Natriumhydrid und Methyljodid führte zu 25.³⁸⁾ in 82%iger Ausbeute:

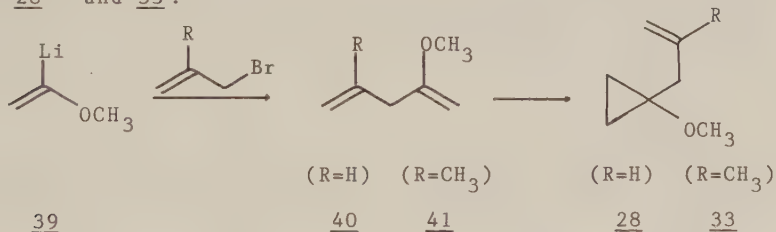


* 30 und 34 wurden bereits in der Diplomarbeit ³⁶⁾ dargestellt und charakterisiert.

Einwirken von Natriumamid auf 3-Brompropantriphenylphosphonium-bromid (35)³⁹⁾ in Diethylether erzeugte in situ Cyclopropyliden-triphenylphosphoran (38),³⁹⁾ das in einer Wittig-Reaktion mit Acrolein bzw. Methacrolein, 26⁴⁰⁾ und 31 lieferte:

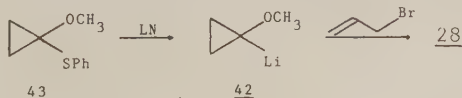


Methoxyvinylolithium (MVL) (39) wurde nach Baldwin⁴¹⁾ et al. durch Metallierung von Methylvinylether mit tert.-Butyllithium erhalten. Allylbromid bzw. Methallylbromid lieferten mit 39 bei -60°C nach drei Tagen 37% 40^{*} bzw. 32% 41^{*}. Cyclopropanierung von 40 und 41 mit Diazomethan und Kupfer(I)bromid als Katalysator ergab 28^{**} und 33:



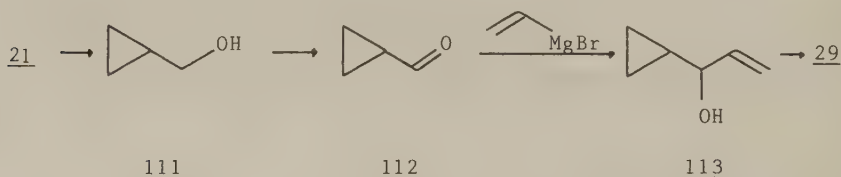
* Russische Autoren⁴²⁾ gehen in einer alternativen Synthese für 40 und 41 von Allylboranen aus.

** Setzt man 1-Lithium-1-methoxycyclopropan (42),⁴³⁾ das sich in guten Ausbeuten mit Carbonylkomponenten umsetzen läßt,⁴³⁾ mit Allylbromid um, erhält man ebenfalls 28, jedoch in so geringen Mengen, daß die oben angegebene Synthese günstiger erscheint. 42 wurde dabei aus 1-Methoxy-1-phenylthiocyclopropan (43)⁴³⁾ mit Lithiumnaphthalid (LN) erzeugt:

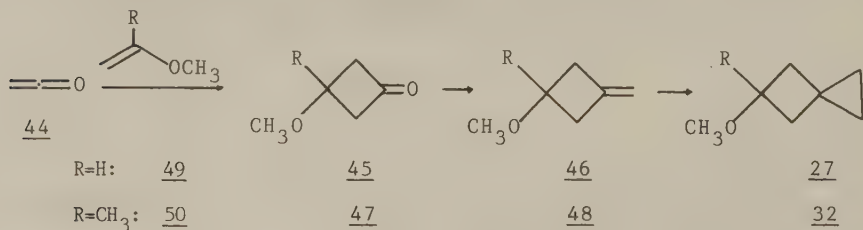


Die Darstellung von 113 ⁴⁴⁾ erfolgte in 71%iger Ausbeute durch Grignard-Reaktion von Vinylmagnesiumbromid mit 112. ⁴⁵⁾ 112 wurde aus 21 über Lithiumalanatreduktion (83% 111 ⁴⁶⁾) und anschließende Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) ⁴⁷⁾ in 70%iger Ausbeute erhalten.

Durch Veretherung unter den bekannten Bedingungen fiel 29 zu 67% an:



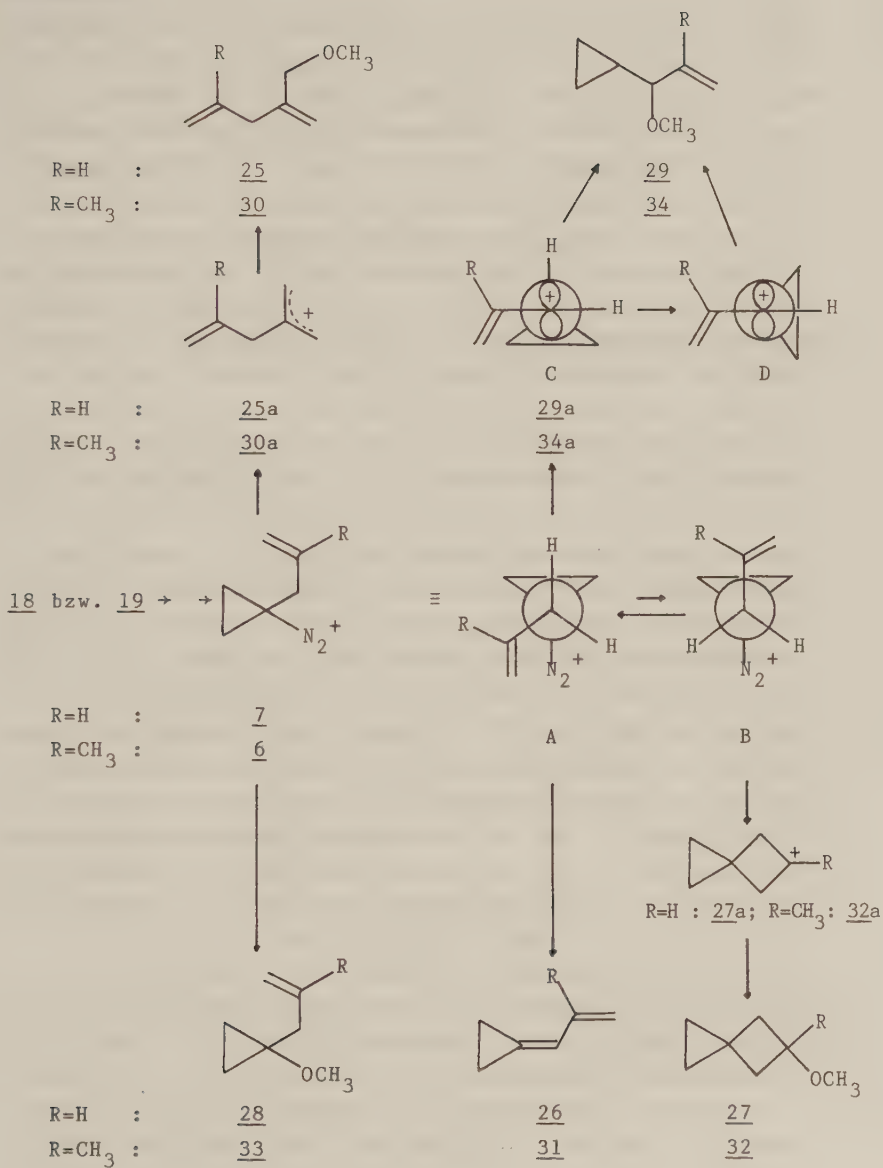
Nach der Methode von J.B. Sieja ⁴⁸⁾ gibt Keten 44 mit 49 bzw. 50 in einer thermischen Cycloaddition bei 100°C 45 ⁴⁸⁾ bzw. 47. Wittig-Reaktion von 45 und 47 mit Methyltriphenylphosphoniumbromid ⁴⁹⁾ und Natriumamid ermöglichte Methylenierung zu 46 (33%) und 48 (36%). Anschließende Cyclopropanierung von 46 und 48 mit Diazomethan und Kupfer(I)bromid führte zu 27 und 32:



3.2.4. Diskussion

Der relativ hohe Anteil an Ringerhaltung bei der alkalischen Zersetzung der N-Nitrosocarbamate 18 und 19 in Methanol zeigt, daß der Elektronenanspruch des sich entwickelnden elektro-

Schema 3



philen Zentrums im Dreiring bei Allyl/Methallyl-Substitution durch Konkurrenzreaktionen gedeckt wird, die die σ -Be teiligung der C2-C3-Bindung reduzieren.

Schema 3 zeigt die Reaktionsmöglichkeiten der Diazonium-Ionen 6 und 7, deren Hauptreaktion jeweils die mit dem Freiwerden der Ringspannung (27,5 kcal/mol⁵¹⁾) einhergehende Bildung der Allylkationen 30a bzw. 25a ist. Stereochemische Untersuchungen am 2-deuterierten 1-Methylcyclopropandiazonium-Ion sprechen für eine überwiegend synchron verlaufende elektrocyclische Ringöffnung bei 1-alkylsubstituierten Cyclopropandiazonium-Ionen,¹²⁾ so daß auch im vorliegenden Fall eine konzertierte Reaktion des Diazonium-Ions angenommen wird.

Die Allylkationen 30a und 25a werden quantitativ zu den Allyl-ethern 30 und 25 abgefangen. Die Produktanalyse gab keinen Hinweis auf Cyclisierungsprodukte (Vergl. Disk. 3.5.4. und 3.8.).

Die direkten Substitutionsprodukte 28 und 33 zeigen, daß auch intermolekulare Nucleophile bei der Deckung des Elektronenbedarfs am α -C-Atom wirksam werden können. Nach den Ausführungen in Kap. 3.1.4. muß mit einem hohen S_N2 -Charakter der 28- und 33-bildenden k_S -Prozesse gerechnet werden.

Die Quotienten $\frac{26+29}{28} = 4,0$ und $\frac{31+34}{33} = 4,4$ lassen eine geringe Bevorzugung der direkten Substitution durch den kleineren Allylrest erkennen. Die stereochemische Anforderung an das Substrat, daß der β -Substituent weder die eintretende noch die austretende Gruppe behindert und im Übergangszustand in einer Ebene mit dem α -C-Atom liegt, wird durch den größeren Methallyl-Rest schlechter erfüllt.

Die Bildung der Eliminierungsprodukte 26 bzw. 31 und der 1,2-H-Verschiebungsprodukte 29 und 34 aus den Diazonium-Ionen 7 bzw. 6 erfolgt aus Konformation A, in der das β -H-Atom anti-periplanar zur Diazonium-Gruppe steht.

A stellt wegen der einfachen gauche-Wechselwirkung des Alkylrestes mit dem Dreiring gegenüber B die energieärmere Grundzustandskonformation von 6 bzw. 7 dar.

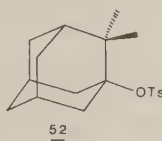
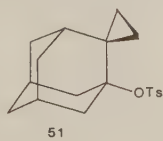
Nach den Ergebnissen von Pham ²³⁾ kann man von einer weitgehenden konformativen Kontrolle bei den Reaktionen tertiärer Cyclopropandiazonium-Ionen ausgehen. In einer konzentrierten Eliminierung, in der das Solvens (Methanol) die Rolle der protonenablösenden Base übernimmt, ist die Population von Konformation A für die Bildung von Methylencyclopropan verantwortlich. Die zusätzliche Ringspannung (13,6 kcal/mol ⁵²⁾) bei Einführung einer zum Dreiring exocyclischen Doppelbindung kann durch die freiwerdende π -Bindungsenergie im Übergangszustand kompensiert werden.

Im Spektrum des kontinuierlich veränderbaren Übergangszustandes bei E_2 -Eliminierungen ⁵³⁾ bewirkt Stickstoff als Abgangsgruppe eine Verschiebung zum E_1 -ähnlichen Extrem. Inwieweit die schon vorhandene Doppelbindung den Übergangszustand der Eliminierung begünstigt, wird durch Desaminierung des ungesättigten Nitrosocarbamats 57 deutlich (Vergl. Disk. 3.3.4.).

Diazonium-Ion 6 bildet mehr Kohlenwasserstoff als 7. Hierfür kann der größere Methallyl-Rest in zweifacher Hinsicht verantwortlich sein. Zum einen bewirkt er eine größere Population der Konformation A und zum anderen kann er aufgrund seiner leichteren Polarisierbarkeit gegenüber dem Allylrest den Übergangszustand der Eliminierung besser stabilisieren.

Die Methylether 29 und 34 gehen aus den sekundären Carbenium-Ionen 29a und 34a hervor. Für die Bildung von 29a und 34a wird eine konzentrierte Wanderung und N_2 -Abspaltung unter Inversion am Endpunkt der Umlagerung angenommen.

Die für die 1,2-H-Verschiebung geforderte trans-Geometrie bedingt, daß das entstehende leere p-Orbital am Ausgangspunkt der Umlagerung senkrecht zu den Cyclopropan-Walsh-Orbitalen steht (Konformation C). Solvolysengeschwindigkeiten zufolge, die an Adamantan-2-spirocyclopropansystem 51 gegenüber dem Vergleichssystem 52 gemessen wurden, wirkt der Cyclopropanrest in dieser Anordnung elektronenziehend und damit destabilisierend auf das intermediäre Carbenium-Ion. ⁵⁴⁾



Damit sollte die endständige Doppelbindung durch Erzeugung eines resonanzstabilisierten Allylkations einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung von 29 und 34 haben.

Eine Stabilisierung der entstehenden positiven Ladung im Übergangszustand der 1,2-H-Verschiebung kann aber nur durch zusätzliche konformative Einschränkungen erfolgen, d.h. die p-Orbitale der Doppelbindung müssen für eine wirksame Überlappung parallel zum kationischen p-Orbital stehen. Dieser Verlust an Rotationsfreiheitsgraden macht den Übergangszustand der 1,2-H-Verschiebung aus entropischen Gründen ungünstig, was durch die geringen relativen Ausbeuten an 29 (2,7%) und 34 (5%) belegt wird.

Quotienten-Bildung der aus Konformation A hervorgehenden Produkte $\frac{26}{29} = 5,4$ und $\frac{31}{34} = 4,2$ zeigt, daß der Methallyl- gegenüber dem Allyl-Rest die 1,2-H-Verschiebung leicht begünstigt. Läßt man dabei konformative Effekte außer acht, kann dies auf den relativ größeren "Elektronendruck" und damit bessere Stabilisierung der entstehenden positiven Ladung durch den iso-Propenyl- gegenüber dem Vinyl-Rest zurückgeführt werden.

Die Produktanalyse zeigt, daß die Allylkationen 29a und 34a nur an der höher substituierten Position durch Methanol abgefangen werden. Dies wird verständlich, wenn nach schneller Rotation um 90° die bisektierte* Konformation D eingenommen wird.

Der relativ langsame Zerfall der Cyclopropandiazonium-Ionen 6 und 7 ermöglicht im geringen Maße Doppelbindungsbeteiligung. Aus den so gebildeten Spirohexan-5-yl-kationen 32a und 27a gehen durch Reaktion mit dem Lösungsmittel die Ether 32 und 27 hervor.

* Beim Cyclopropylmethyl-Kation beträgt der Energieunterschied zwischen energieärmster, bisektierter und ungünstigster, senkrechter Konformation 14-17 kcal/mol.⁵⁴⁾

Das Eingreifen von Doppelbindungen in den Zerfall von Cyclopropandiazonium-Ionen wurde bisher nur bei exo-Bicyclo(n.1.0.)-alkandiazonium-Ionen beobachtet, deren Ringöffnung aus Spannungsgründen behindert ist.^{55), 24b)}

Konformation B bietet für einen nucleophilen Rückseitenangriff der Doppelbindung auf das α -C-Atom im Dreiring die günstigsten Voraussetzungen.

Die Doppelbindungsbeteiligung wird sicher durch die geringe Häufigkeit von Konformation B eingeschränkt, in der der Alkylrest gauche zu den Methylengruppen des Dreirings steht.

Durch Annäherung der Reaktionszentren kommt es, nach Molekülmodellen, in einem frühen Übergangszustand der Reaktion zu Van der Waals-Wechselwirkungen der ω -Vinyl-Protonen mit dem Dreiring, die einen Nachbargruppeneffekt erschweren. Die zusätzlich aufkommende Vierring-Spannung (26,5 kcal/mol⁵¹⁾) im Übergangszustand benachteiligt eine Doppelbindungsbeteiligung gegenüber den parallel laufenden Konkurrenzreaktionen.

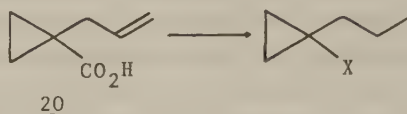
3.3. Desaminierung von N-Nitroso-N-(1-propylcyclopropyl)-carbamidsäuremethylester (57)

3.3.1. Synthese von 57

Die Hydrierung von 20 mit Palladium auf Aktivkohle lieferte auch unter milden Bedingungen ein Gemisch aus vier Produkten im Verhältnis 88:6:4:2 (s. exp. Teil).

Da Trennversuche mittels HPLC und GC auf einer nachfolgenden Synthesestufe unbefriedigend verliefen, wurde quantitativ mit Diazomethan verestert, 55 mittels PGC isoliert und nach alkalischer Verseifung 53 rein erhalten.

Curtius-Abbau von 53 führte zum Carbamidsäuremethylester 56 und Nitrosierung von 56 mit Distickstofftetroxid zum Nitrosocarbamat 57.



	<u>53</u>	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>57</u>
X	-CO ₂ H	-CO ₂ CH ₃	-N-H CO ₂ CH ₃	-N-NO CO ₂ CH ₃

3.3.2. Desaminierung von 57

Hauptprodukt bei der alkalischen Spaltung von 57 mit Kaliumcarbonat in Methanol war der offenkettige Allylether 58. Daneben entstand der Kohlenwasserstoff 59 und die Dreiringether 60 und 61. Über die relative Zusammensetzung unterrichtet Tabelle 3.

Tabelle 3

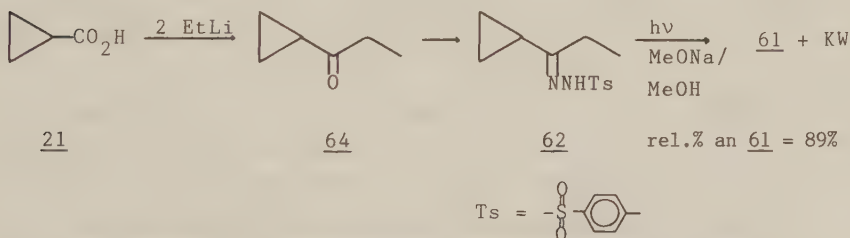
rel. %					
Ansatz: 0,17 mmol <u>57</u> 1,7 mmol K ₂ CO ₃ 3 ml abs. MeOH					
	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>	<u>61</u>	<u>59/61</u>
	83,0	11,1	5,2*	0,7	16

* Absol. Ausb. mit 63 als innerem Standard zu 3% bestimmt.

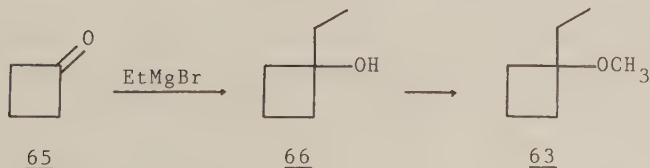
Im Bereich der Methylether wurden im AGC noch zwei weitere Substanzen angezeigt (je ca. 0,1%). Keines dieser Produkte entstand bei Belichtung von Tosylhydrazon 62 oder war mit dem Vierringether 63 identisch.

3.3.3. Vergleichssubstanzen

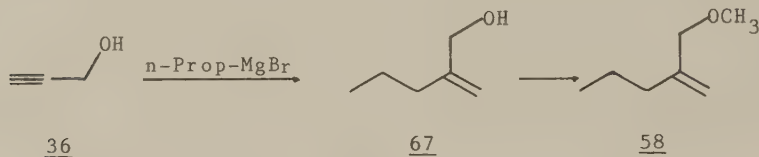
Keton 64 ⁵⁶⁾ (40%) war durch Umsetzen von Cyclopropan-carbonsäure (21) mit zwei Äquivalenten Ethyllithium leicht erhältlich. Überführung ins Tosylhydrazon 62 (80%) und Belichtung des Anions von 62 in Methanol ergab 61 und drei Kohlenwasserstoffe (KW), die nicht als Desaminierungsprodukte von 57 auftraten und auf deren Identifizierung verzichtet wurde:



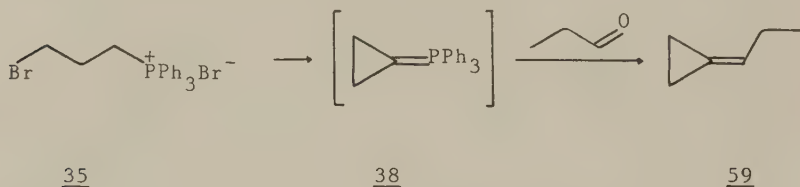
Grignard-Reaktion von Cyclobutanon (65) und Ethylmagnesiumbromid lieferte den tertiären Alkohol 66 ⁵⁷⁾ (82%); quantitative Veretherung von 66 mit Natriumhydrid und Methyljodid führte zu 63:



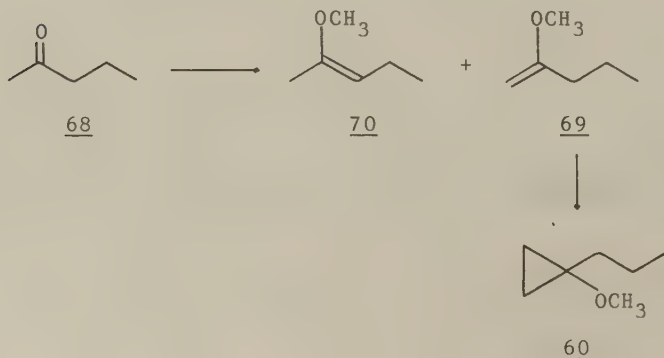
Der Allylalkohol 67 ³⁷⁾ (56%) wurde nach Duboudin et al. ³⁷⁾ aus Propargylalkohol (36) und n-Propylmagnesiumbromid erhalten. Williamson-Veretherung mit Natriumhydrid und Methyljodid ergab 58 (83%):



Propylidencyclopropan (59) fiel in guter Ausbeute nach Wittig-Reaktion von 35 mit Propionaldehyd und Natriumamid als Base an:



Säurekatalysierte Umsetzung von 68 mit Trimethylorthoformiat in Methanol machte Enoether 69 ⁵⁸⁾ im Gemisch mit 70 ⁵⁸⁾ (69:70 $\approx$ 1:1) zugänglich (39%). 69 wurde mittels präp. GC rein erhalten und nach Simmons-Smith zu 60 cyclopropaniert (55%):



ring durch den n-Propylrest an. Dies könnte das Einsetzen der Konkurrenzreaktionen auf einen "späteren Punkt" der Reaktionskoordinate verschieben, an dem das α -C-Atom des Dreirings schon relativ stark eingeebnet ist. Eine Wechselwirkung mit einem externen Nucleophil erscheint an diesem "Punkt" sterisch und elektronisch günstiger.

Die mit dem Stickstoff-Austritt konzertiert verlaufende Ablösung eines Protons liefert Propylidencyclopropan 59 zu 11,1%. Aus dem Diazonium-Ion 7 wird mit 14,5% 26 nur wenig mehr Eliminierungsprodukt gefunden. Dies deutet auf geringe konjugative Effekte im Übergangszustand der Eliminierung.

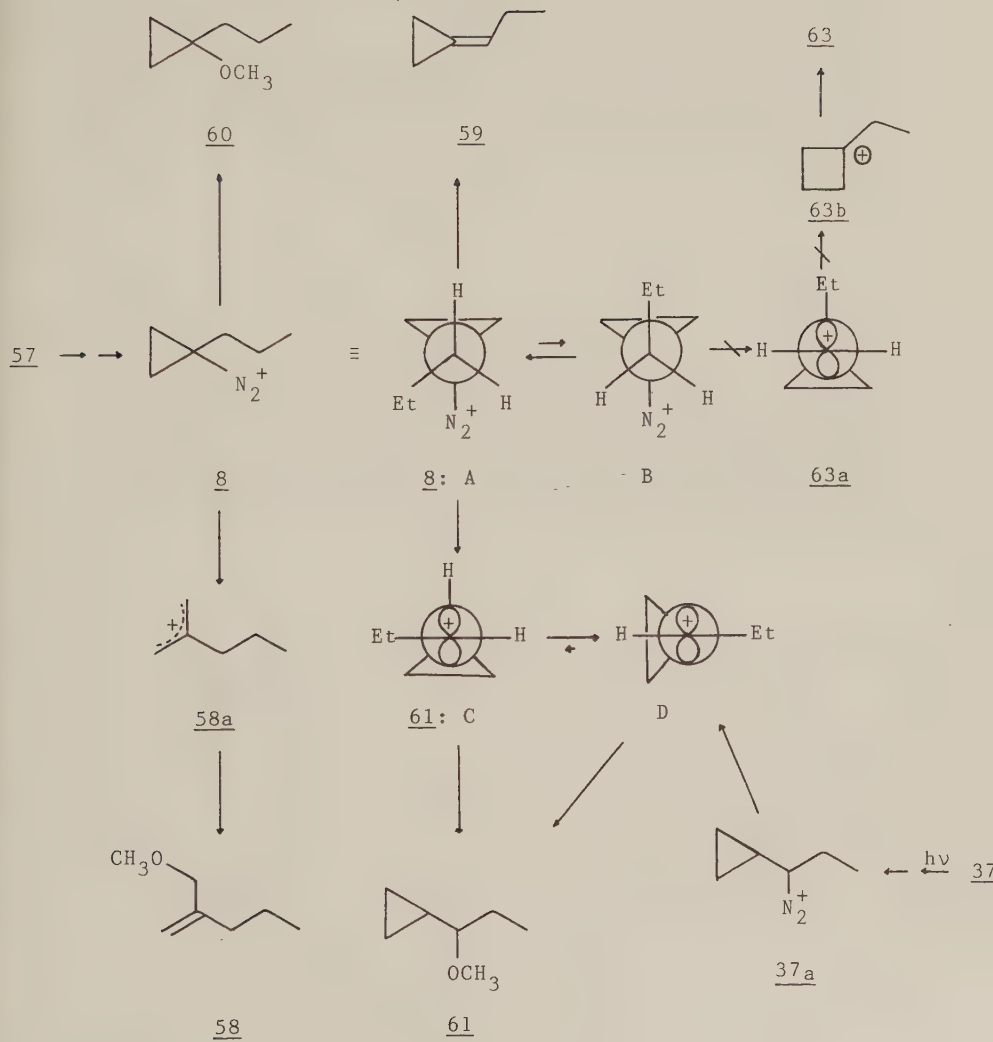
Der Quotient $59/61 = 16$ fällt größer aus, als beim "ungesättigten" Diazonium-Ion 7 ($26/29 = 5,4$). Die fehlende Resonanzstabilisierung im entstehenden sekundären Carbenium-Ion 61C läßt die 1,2-H-Wanderung im Diazonium-Ion 8 ungünstiger erscheinen.

Die Photolyse von 37 macht deutlich, daß sich das sekundäre 1-Cyclopropylpropylkation 61C nur durch Reaktion mit Methanol stabilisiert und nicht aus einer delokalisierten Zwischenstufe weitere Produkte liefert. In Frage kämen hier das Bicyclobutonium-Ion ⁶²⁾ aus 61C oder ein symmetrisch delokalisiertes Kation ⁶³⁾ aus Konformation 61D.

Angespornt durch das Auftauchen zweier kleiner Produkte im Bereich der übrigen Ether, wurde mit der Synthese des Cyclobutylethers 63 der Möglichkeit einer 1,2-Alkylwanderung aus Konformation 8B nachgegangen. Es wurde für möglich gehalten, daß das ungünstige primäre Kation 63a über 63b weiterreagiert und so den Ether 63 liefert.

Dies bestätigte sich nicht. Weitere Versuche zur Struktur- aufklärung wurden angesichts der geringen Mengen (0,2%) an aufzuklarendem Produkt unterlassen.

Schema 4



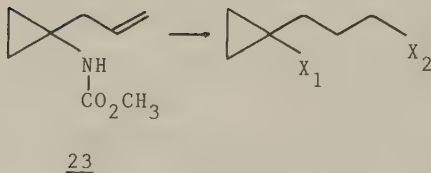
3.4. Desaminierung von N-Nitroso-N-(1-(3-hydroxyprop-1-yl)-cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (72)

Desaminierung von 18 und 19 zeigte Doppelbindungs- und Lösungsmittelbeteiligung am Zerfall der Diazonium-Ionen (Bildung von 0,5% 27 und 1,2% 32 bzw. 4,3% 28 und 6,0% 33; vergl. Tab. 2).

Durch intramolekulare Bereitstellung einer ω -OH-Funktion am 1-Alkylrest in 72 wird der Versuch unternommen, das tertiäre Cyclopropandiazonium-Ion effizienter abzufangen.

3.4.1. Synthese von 72

Hydroborierung von 23 führte zum Hydroxycarbat 73, Nitrosierung von 73 mit N_2O_4 zum N- und O-nitrosierten 74 und Rückspaltung von 74 mit feuchtem Ether zum Nitrosocarbat 72 mit freier OH-Gruppe. Die Abtrennung von 72 aus dem Gemisch mit 73 und 74 erfolgte mittels HPLC.



	X_1	X_2
<u>73</u>	-N-H CO ₂ CH ₃	-OH
<u>74</u>	-N-NO CO ₂ CH ₃	-ONO
<u>72</u>	-N-NO CO ₂ CH ₃	-OH

3.4.2. Desaminierung von 72

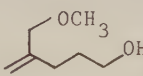
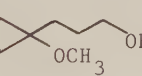
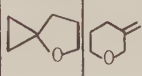
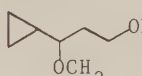
Nitrosocarbamat 72 wurde in methanolischer Kaliumcarbonat-Suspension zersetzt.

Die gaschromatographische Analyse der methanolischen Lösung zeigte mit 0,4% relativer Ausbeute an Spiroether 78 nur eine bescheidene Nachbargruppenbeteiligung der OH-Funktion. Die intermolekulare Beteiligung des Lösungsmittels am Zerfall des tertiären Cyclopropandiazonium-Ions ist mit Bildung von 4,6% 77 ca. elfmal effektiver.

Die ω-OH-Funktion im 1-Alkylrest hat, wie ein Blick auf Tabelle 4 deutlich macht, keinen besonderen Einfluß auf das relative Ausmaß an Ringöffnung im Vergleich zu Allyl- oder n-Propyl-Substitution (Vergl. Tab. 2 und 3). Wie die Bildung des Tetrahydropyrans 79 zeigt, ermöglicht sie jedoch neben der hauptsächlich intermolekularen Reaktion mit Methanol zu 75 eine intramolekulare Reaktion des Allylkations.

Mit Methylencyclopropan 76 stellt die Eliminierungs-Reaktion, wie in den vorangegangenen Desaminierungen, den größten Anteil an Ringerhaltungsprodukt. Im Vergleich dazu nimmt die 1,2-H-Wanderung mit Bildung von 80 erwartungsgemäß ab.

Tabelle 4

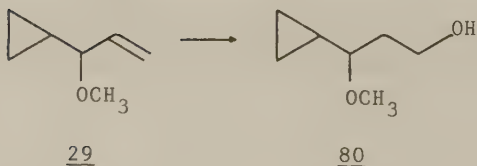
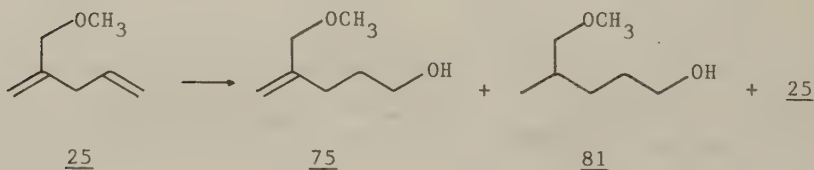
rel. %									
Ansatz:							<u>75</u>	<u>77</u>	<u>76</u>
0,1 mmol <u>72</u>	<u>75</u>	<u>76</u>	<u>77</u>	<u>78</u>	<u>79</u>	<u>80</u>	<u>75</u>	<u>77</u>	<u>76</u>
1,01 mmol K ₂ CO ₃							<u>79</u>	<u>78</u>	<u>80</u>
2 ml abs. MeOH	75,0	15,4	4,6	0,4	4,3	0,3	17	11	51

Die Identifizierung von 78,* 79 und 80 erfolgte anhand authentischer Proben.

75, 76 und 77 wurden mittels präp. GC aus einem präp. Desaminierungsansatz abgetrennt und charakterisiert. Die spektroskopischen Daten von 75 stimmten mit einer unabhängig synthetisierten Probe, und die von 76 mit Literaturdaten⁶⁴⁾ überein. Die Strukturzuordnung von 77 wird u.a. durch den charakteristischen AA'BB'-Teil der Cyclopropanprotonen im ¹H-NMR- und die OH-Schwingung im IR-Spektrum wahrscheinlich gemacht.

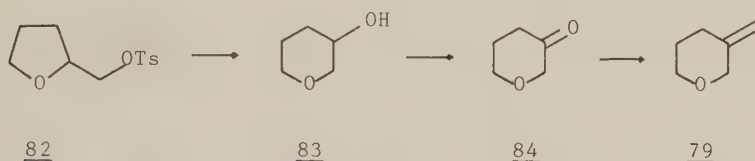
3.4.3. Vergleichssubstanzen

Die Hydroxyether 75 und 80 (80% Ausbeute) wurden durch Hydroborierung der ungesättigten Vorläufer 25 bzw. 29 erhalten. 75 fiel dabei im 2:1-Gemisch mit 81 und nicht umgesetztem 25 an. Die Abtrennung von 75 erfolgte mittels präp. GC:



* Herrn Dr.U. Jansen danke ich für freundliche Überlassung.

Solvolyse des Tosylates 82⁶⁵⁾ in wäßriger Lösung machte Hydroxytetrahydropyran 83⁶⁵⁾ zugänglich (35%). Oxidation von 83 mit PCC lieferte Keton 84⁶⁶⁾ (77%). Wittig-Reaktion von 84 mit Methyltriphenylphosphoniumbromid und Natriumamid als Base ergab 3(4H)-Methylendihydro(2H)pyran (79) in 61%iger Ausbeute:



3.4.4. Diskussion

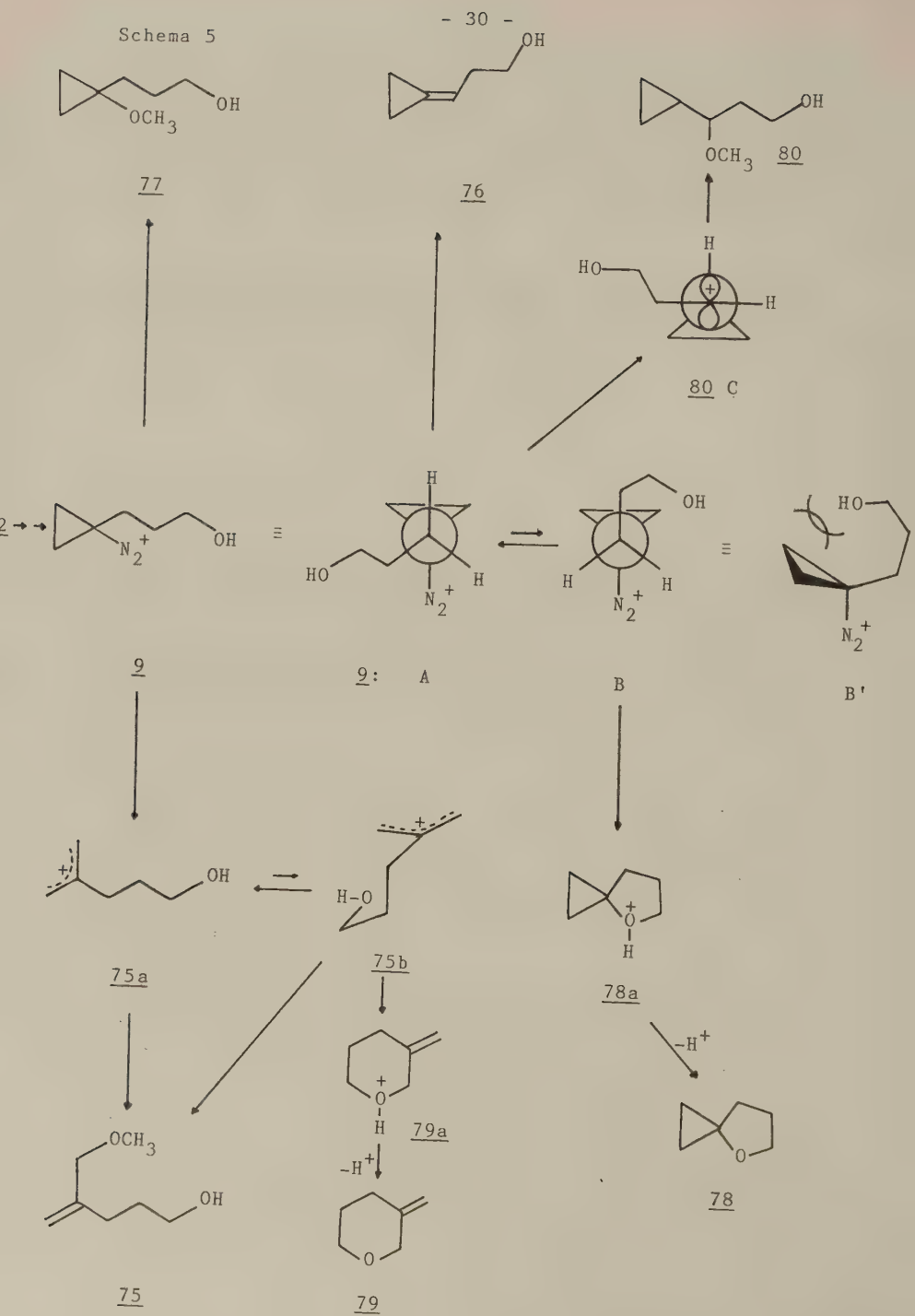
Nachbargruppenbeteiligung der C2-C3-Bindung des Dreirings läßt das Diazonium-Ion 9 überwiegend zum Allylkation 75a zerfallen (s. Schema 5).

75a wird in einer intermolekularen S_N1-Reaktion mit Methanol zu 75 und in einer intramolekularen S_N1-Reaktion zum Sechsring-Ether 79 abgefangen. Der Quotient 75/79 = 17 bringt eine starke Beteiligung der intermolekularen Variante zum Ausdruck.

Dies kann folgende Gründe haben: Setzt man voraus, daß die Aktivierungsenergien für die Rotation um eine C-C-Bindung (3-4 kcal/mol) und die S_N1-Reaktionen vergleichbar sind, kontrolliert die Grundzustandspopulation von 75a und 75b das mögliche Ausmaß an Cyclisierungsprodukt. Wegen fehlender gauche-Wechselwirkung sollte die gestreckte Konformation 75a wahrscheinlicher sein als die gefaltete Konformation 75b und die Wirksamkeit der konformativen Kontrolle mit abnehmender Lebensdauer des Allylkations steigen.

Das tatsächliche Ausmaß an Cyclisierung wird dann durch den Unterschied der Übergangszustände der inter- und intra-molekularen S_N1-Reaktion in Konformation 75b bestimmt. Vom enthalpischen Gesichtspunkt scheint die intermolekulare Reaktion

Schema 5



auch hier bevorzugt, da mit Bildung von 79 mit zusätzlich aufkommender Spannungsenergie zu rechnen ist (der gebildete Sechsring kann wegen der sp^2 -Zentren nicht als völlig spannungsfrei angesehen werden). Im relativ nucleophilen Reaktionsmedium (Methanol) sprechen diese Gründe, im Einklang mit der gefundenen Menge an 79, gegen eine überwiegende Cyclisierung von 75a.

Eine weitere Konkurrenzsituation zwischen dem externen Methanol und der internen OH-Funktion als Nucleophil wird bei der Bildung von Spiroether 78 neben 77 deutlich.

Die am Verhältnis von 77/78 ins Auge fallende Bevorzugung des k_S -Prozesses gegenüber dem k_Δ -Prozess um den Faktor 10 kann bei einem Rückseitenangriff der internen OH-Funktion auf das Diazonium-Ion am Dreiring wie folgt begründet werden:

- a) nach dem beim Diazonium-Zerfall häufig beobachteten Prinzip der konformativen Kontrolle geht 78 aus der ungünstigeren und damit wenig besetzten Konformation B (doppelte gauche-Wechselwirkung mit den Methylengruppen des Dreirings) hervor.
- b) in dem für die Nachbargruppenbeteiligung der OH-Funktion geforderten cyclischen Übergangszustand kommt es zu synklinalen Butan-Wechselwirkungen, die durch die Fünfring-Faltung kaum abgemildert werden können.
- c) Molekülmodelle zeigen, daß der beim Diazonium-Zerfall geforderte "frühe Übergangszustand" mit noch nicht wesentlicher Einebnung des 1-C-Atoms zu Prelog-Spannung zwischen Dreiring und intramolekularer OH-Funktion führt (Konformation B').

Die Bildung des Eliminierungsproduktes 76 und des 1,2-H-Verschiebungsproduktes 80 aus 9 A wird analog den vorangegangenen Diskussionen behandelt (Vergl. Kap. 3.3. und 3.2.).

Der relativ hohe Wert für den Quotienten 76/80 = 51 geht auf die relative Abnahme der 1,2-H-Verschiebung bei gleichzeitig leicht angestiegener Kohlenwasserstoffbildung zurück.

Der induktive Effekt der endständigen OH-Gruppe wirkt durch Destabilisierung des kationischen Zentrums am Ausgangspunkt der Umlagerung einer 1,2-H-Wanderung entgegen.

Der relative Anstieg an Eliminierungsprodukt aus 9 (gegenüber 8 und 7; vergl. Kap. 3.3. und 3.2.) kann bei Vernachlässigung sterischer Gesichtspunkte, die die Konformation A eventuell begünstigen, durch eine Aktivierung und damit leichtere Abspaltung des β -H-Atoms durch den -I-Effekt der ω -OH-Funktion hervorgerufen werden.

Im Quotienten $\frac{76+80}{77} = 3,4$ kommt eine stärkere Benachteiligung der direkten Substitution durch den 3-Hydroxypropylrest als durch den n-Propylrest (Vergl. Diskussion 3.3.4.) zum Ausdruck. Dies kann eine Folge des induktiven Effekts der OH-Funktion sein, die eine positive Partialladung am 1-C-Atom stärker destabilisiert (Vergl. 3.3.4.) oder auf einen sterischen Effekt des größeren ω -OH-Alkylrestes beruhen. Überwiegt der induktive Effekt, so wird er durch die näher am Reaktionszentrum stehende Doppelbindung übertroffen ($\frac{26+29}{28} = 4,0$; Vergl. 3.2.4.), d.h. über vier σ -Bindungen ist der induktive Effekt der OH-Gruppe schwächer als der einer Doppelbindung, die nur zwei σ -Bindungen vom Reaktionszentrum entfernt ist.*

* Die pK_a -Werte folgender Carbonsäuren weisen in die gleiche Richtung:

4-Hydroxybutansäure: $pK_a = 4,72$; Vinylessigsäure: $pK_a = 4,35$ ¹⁰³

3.5. Desaminierung von N-Nitroso-N-(1-(3-buten-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (85)

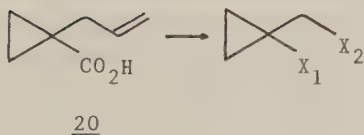
Beim Zerfall von 9 in methanolischer Kaliumcarbonat-Suspension entstand der Sechsring-Ether 79 durch intramolekulare Reaktion der OH-Funktion mit dem Allylkation.

Desaminierung von 85 soll unter anderem zeigen, ob die endständige Doppelbindung als weniger gutes intramolekulares Nucleophil ebenfalls zur Sechsring-Bildung Anlaß gibt.

3.5.1. Synthese von 85

Vorversuche ergaben, daß 90 über die Reaktion des Dianions der Cyclopropan-carbonsäure (21) selbst mit 3-Buten-1-yl-jodid als Elektrophil nicht zugänglich war. Da ausgehend von 23 die Carbat-Funktion den Reaktionsbedingungen einer Homologisierung nicht standhielt, wurde die Carbonsäure 20 als Ausgangspunkt der Synthese gewählt.

Veresterung von 20 ³⁴⁾ mit Diazomethan führte quantitativ zum Ester 86, vorsichtige Hydroborierung von 86 mit Diboran zum Hydroxyester 87 (85%), Oxidation von 87 mit PCC zum Aldehyd-Ester 88 (73%) und Wittig-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid und Natriumamid als Base zum ungesättigten Ester 89 (79%). Nach alkalischer Verseifung von 89 erhielt man über Curtius-Abbau der entstehenden Carbonsäure 90 (70%) das Carbat 91 (79%) und nach Nitrosierung von 91 mit N_2O_4 das Nitrosocarbat 85 (34%).



	X_1	X_2
<u>86</u>	$-CO_2CH_3$	$-CH=CH_2$
<u>87</u>	" "	$-CH_2-CH_2-OH$
<u>88</u>	" "	$-CH_2CHO$
<u>89</u>	" "	$-CH_2CH=CH_2$
<u>90</u>	$-CO_2H$	" "
<u>91</u>	$-N-H$ CO_2CH_3	" "
<u>85</u>	$-N-NO$ CO_2CH_3	" "

3.5.2. Desaminierung von 85

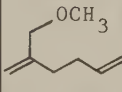
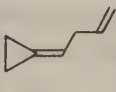
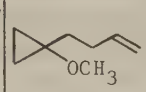
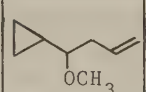
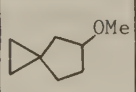
Die Bildung von Methylencyclopropan 95 sowie der Methyl-ether 92, 96 und 97 bei der alkalischen Zersetzung von 85 in Methanol zeigt keine auffällige Abweichung gegenüber den vorangegangenen Desaminierungen.

Die erwartete intramolekulare Reaktion der Doppelbindung mit dem Allylkation kommt durch die Sechsring-Produkte 93 und 94 zum Ausdruck.

Eine Beteiligung der Doppelbindung am Zerfall des Diazonium-Ions ließ sich durch Spiro-Verbindung 98 allenfalls in Spuren nachweisen.

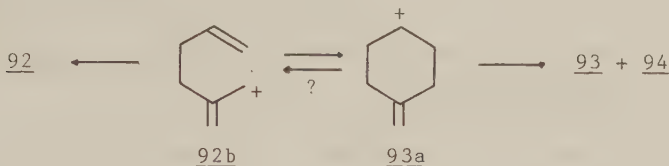
Tabelle 5 informiert über die relative Produktzusammensetzung.

Tabelle 5

rel. %								
Ansatz:								<u>98</u>
0,1 mmol <u>85</u>	<u>92</u>	<u>93</u>	<u>94</u>	<u>95</u>	<u>96</u>	<u>97</u>	<u>98</u>	..
1,01 mmol K ₂ CO ₃								<u>93+94</u>
2 ml abs. MeOH								
	76,8	3,7	1,0	12,6	5,2	0,7	Spur	16

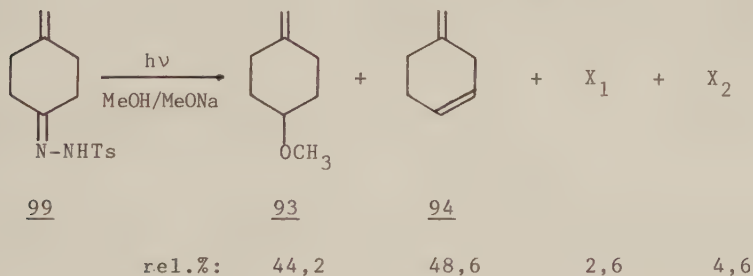
Bei der Desaminierung von 85 tauchten in der gaschromatographischen Analyse neben den angeführten Produkten noch mehrere Peaks auf, die jeweils kleiner als 1% waren und auf deren Identifizierung verzichtet wurde.

Die Cyclisierung des Allylkations 92b zum sekundären Carbenium-Ion 93a verläuft (in der Gasphase) möglicherweise endotherm.*



Photolyse des Tosylhydrazons 99 in Methanol/Methanolat ermöglichte die unabhängige Generierung von 93a aus dem entsprechenden Diazonium-Ion (99a) (s. Schema 6) und den Nachweis einer eventuellen Fragmentierungs-Reaktion zu 92b.

Die gaschromatographische Produktanalyse zeigte den Methyl-ether 93 und das Eliminierungsprodukt 94 neben zwei weiteren nicht näher untersuchten Nebenprodukten (X_1 , X_2), jedoch kein 92.



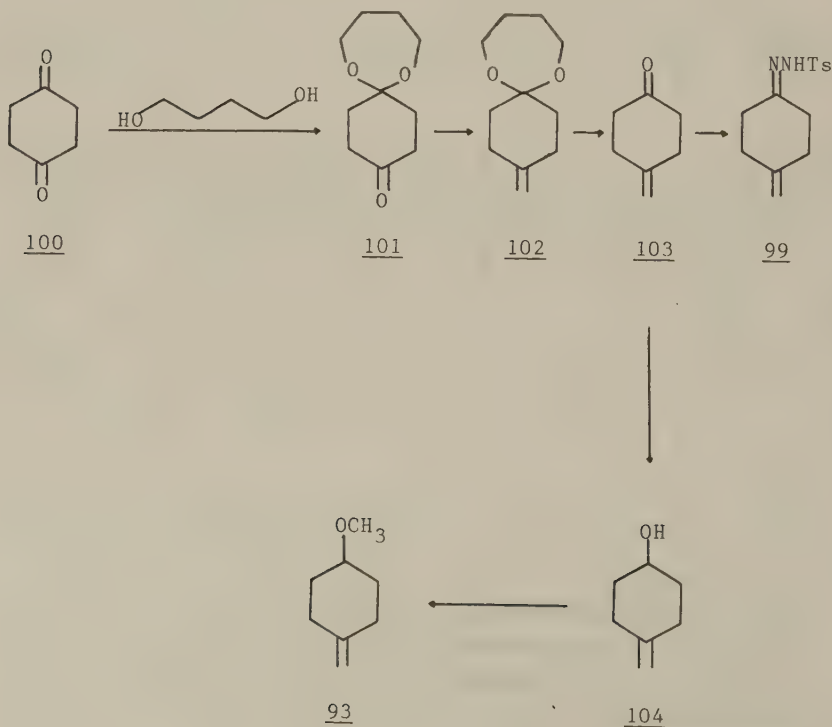
Nach Isolierung mittels präp. GC wurde 94 durch Vergleich des NMR-Spektrums mit Literaturdaten ⁷²⁾ identifiziert.

* Der Verlust an π -RSE (aus Ionisierungspotential des Allylradikals in der Gasphase: 22 kcal/mol; ⁶⁹⁾ nach ab initio-Berechnungen: ca. 35 kcal/mol ³³⁾) und π -Bindungsenergie (63-66 kcal/mol ⁷¹⁾) kann kaum durch die freiwerdende σ -Bindungsenergie (83-85 kcal/mol ⁷¹⁾) kompensiert werden.

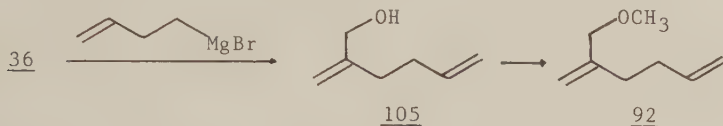
3.5.3. Vergleichssubstanzen

Das kürzlich von Hyatt ⁸¹⁾ eingeführte Monoketal 101 ⁸¹⁾ von 1,4-Cyclohexandion (100) läßt sich in relativ guter Ausbeute (49%) bequem aus dem Gemisch mit Diketal und nicht umgesetztem 100 isolieren.

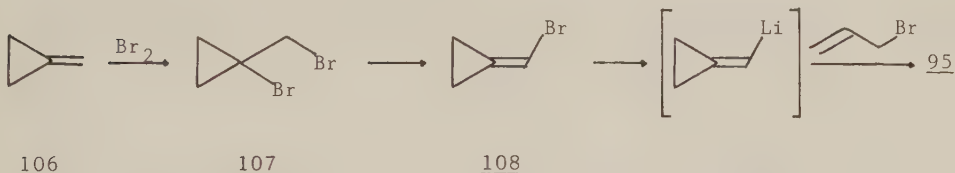
Wittig-Reaktion von 101 zu 102 (75%) und Rückspaltung von 102 mit Salzsäure in Tetrahydrofuran lieferte Keton 103 ⁷³⁾ in 70%iger Ausbeute. Umsetzung von 103 mit Tosylhydrazid ergab Tosylhydrazon 99 (83%) und Reduktion von 103 mit Lithiumaluminiumhydrid den Alkohol 104. ¹⁰²⁾ 104 wurde unter Standard-Bedingungen in den Methylether 93 überführt:



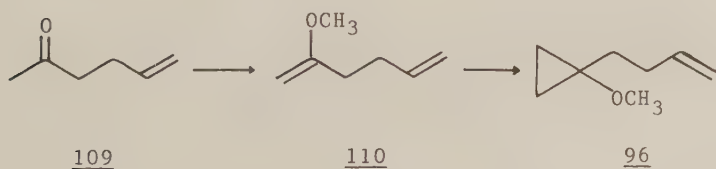
Der Allylkalkohol 105 ³⁷⁾ wurde nach der Vorschrift von Duboudin et al. aus Propargylalkohol (36) und 3-Butenylmagnesiumbromid unter Kupfer(I)jodid-Katalyse erhalten (64%). Veretherung von 105 lieferte den Methylether 92:



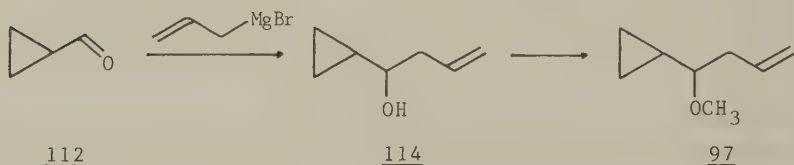
Bromierung von Methylencyclopropan (106) ⁷⁴⁾ bei -78°C . in Diethylether führte zum Dibromid 107 ⁷⁴⁾ (85%). Bromwasserstoff-Eliminierung aus 107 mit Natriumamid in Tetrahydrofuran ergab nach sieben Tagen bei Raumtemperatur Brommethylencyclopropan 108 ⁷⁵⁾ (88%). Metall-Halogen-Austausch mit tert.-Butyllithium bei -100°C und anschließende Umsetzung mit Allylbromid lieferte 3-Butenylidencyclopropan (95):



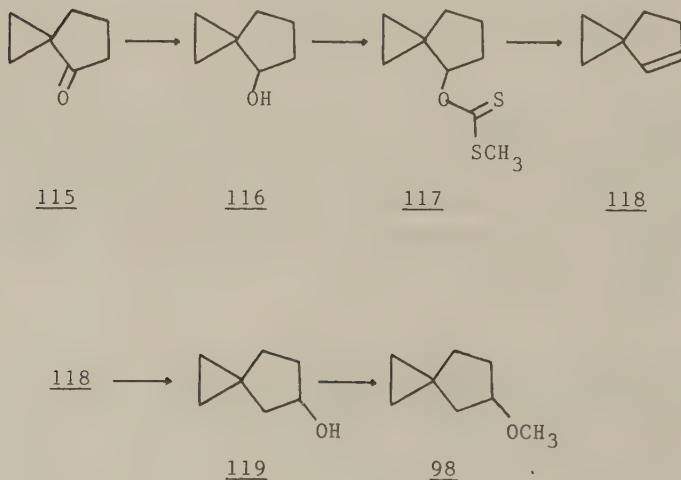
Enolether 110 ⁷⁶⁾ konnte nach Sandkühler ⁷⁶⁾ aus den Produkten der säurekatalysierten Umsetzung von Keton 109 mit ortho-Ameisensäuretrimethylester in Methanol mittels präp. GC isoliert werden. 110 wurde mit Methylenjodid und Zink-Kupfer-Paar selektiv an der elektronenreicheren Doppelbindung zu 96 cyclopropyliert (Umsatz laut AGC: 80%):



Grignard-Reaktion von Allylmagnesiumbromid mit Cyclopropylcarbaldehyd (112)⁴⁵⁾ machte den Alkohol 114 zugänglich (83% Ausbeute). Veretherung von 114 mit Methyljodid und Natriumhydrid lieferte den Methylether 97:



Der Spiro-Alkohol 116⁷⁷⁾ wurde durch Alanat-Reduktion aus Keton 115* erhalten (73%). Das Natrium-Alkoholat von 116 lieferte mit Kohlenstoffdisulfid und Methyljodid Xanthogenat 117⁷⁸⁾ (79%). Pyrolyse von 117 ergab den Kohlenwasserstoff 118⁷⁸⁾ (59%), Hydroborierung von 117 den Alkohol 119⁷⁸⁾ (94%) und Veretherung von 119 den Methylether 98:

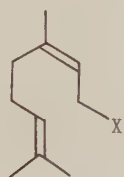


* Frau Dr. B. Kornrumpf danke ich für hinterlassenes 115.

3.5.4. Diskussion

Wie erwartet liefert das Cyclopropandiazonium-Ion 10 überwiegend Ringöffnung. Intramolekulare elektrophile Addition des Allylkations an die Doppelbindung ergibt 93a, das entweder direkt von Methanol unter Bildung von 93 abgefangen wird oder zu 94 eliminiert.

Intramolekulare Alkylierungen entfernter Doppelbindungen durch Allyleinheiten spielen eine wichtige Rolle in der Terpenbiosynthese und verwandten biomimetischen Cyclisierungen. Die Bildung von cyclischen Isomeren aus Neryl- und Linalyl-Vorläufern gilt allgemein als gutes Modell zu mechanistischen Untersuchungen dieser Reaktionen. Trotz intensiver kinetischer und stereochemischer Studien an diesen Systemen ist immer noch unklar, ob diese Cyclisierungen synchron, d.h. durch anchimere Unterstützung der Doppelbindung am Austritt der Abgangsgruppe, oder stufenweise, über die Bildung eines intermediären Allylkations verlaufen.⁷⁹⁾



Neryl-

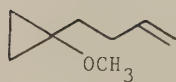


Linalyl-

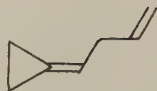
X= Halogen,
p-Nitrobenzoat,
Phosphat,
Pyrophosphat

Der hier unternommene Versuch einer Cyclisierung bietet, mit Generierung des Allylkations durch elektrocyclische Ringöffnung des Cyclopropandiazonium-Ions 10, die elektronischen Voraussetzungen für eine S_N1 -artige Cyclisierung.

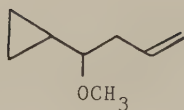
Nach unabhängiger Erzeugung von 93a durch Photolyse des Anions von 99 unter vergleichbaren Bedingungen kann man davon ausgehen, daß das sekundäre Carbenium-Ion nicht unter Rückbildung des Allylkations zerfällt, sondern quantitativ Sechsring-Produkte ergibt.



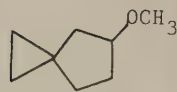
96



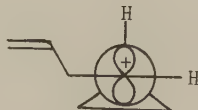
95



97



98



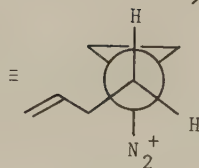
97 C



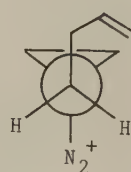
98a



10



10: A



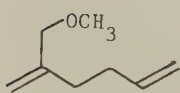
B



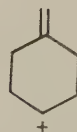
92a



92b



92



93a



93



99a



94

$h\nu$ 99

So zeigt das Auftreten von 93 und 94 bei der Desaminierung von 85, daß eine intramolekulare elektrophile Addition eines Allylkations an eine Doppelbindung unter Sechsring-Bildung selbst unter kinetisch ungünstigen Voraussetzungen (Anwesenheit eines guten Nucleophils) erfolgen kann.

Der Quotient von $\frac{92}{93+94} = 16$, der die Konkurrenz zwischen intermolekularer und intramolekularer Reaktion des Allylkations 92a und b wiedergibt, kann analog zum Quotienten $\frac{75}{79} = 17$ in der vorangegangenen Desaminierung diskutiert werden (Vergl. Diskussion 3.4.4.). Die fast gleiche Reaktivität der intramolekularen Reaktionspartner (OH und Doppelbindung) kann auf eine zufällige Kompensation der größeren Nucleophilie der OH-Gruppe durch sterische Wechselwirkungen zurückgehen.

Ein Hinweis, daß der Übergangszustand der Cyclisierungsreaktion gegenüber der Reaktion mit Methanol durch aufkommende Ringspannung benachteiligt ist, findet sich im Ausbleiben von Fünfring-Produkten aus den Allylkationen 25a und 30a (Vergl. Kap. 3.1.). Hier können die ungünstigen konformativen Wechselwirkungen kaum durch Faltung abgemildert werden.

Die im Kapitel 3.4.4. bereits angeführten sterischen Gründe für die geringe Nachbargruppen-Beteiligung der ω -OH-Gruppe werden auch im vorliegenden Fall für das Ausbleiben der Doppelbindungs-Beteiligung am Zerfall von 10 verantwortlich gemacht. 98 tritt bei der Zersetzung von 10 allenfalls in Spuren auf. Im Gegensatz zur Doppelbindung findet man beim kleineren ω -Nucleophil OH* deutlichere Nachbargruppen-Beteiligung. Ein "kürzerer" Alkenylrest in 6 bzw. 7 liefert trotz aufkommender Vierring-Spannung im Übergangszustand ebenfalls Doppelbindungsbeteiligung (Vergl. Kap. 3.1.). Diese Befunde lassen sich gut mit geringerer Prelog-Spannung bei anchimerer Beteiligung erklären und weisen in diesem Sinne auf eine dem frühen Übergangszustand der Substitution entsprechende geringe Einbehnung des elektrophilen Zentrums im Dreiring hin.

* van der Waals'sche Radien ⁸⁰⁾ =C : 1,77 Å; -O : 1,52 Å

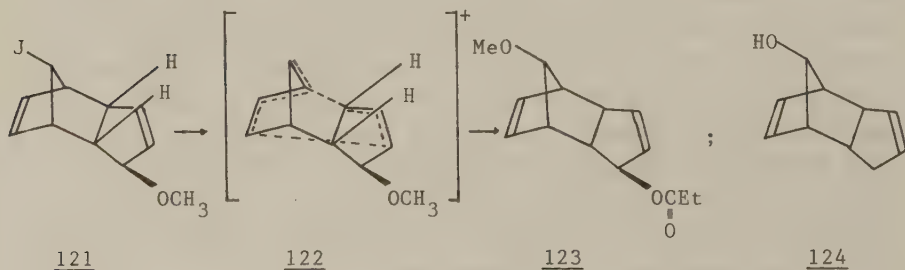
Konformation 10 A bildet den Kohlenwasserstoff 95 und das 1,2-Wasserstoff-Verschiebungsprodukt 97. Der am Quotienten $\frac{95}{97} = 18$ ablesbare Effekt der ω -Doppelbindung entspricht in etwa dem eines einfachen Alkylrestes (Vergl. $\frac{59}{61} = 16$; Kap. 3.3.). Für einen signifikanten Einfluß auf diese Reaktionen ist die Doppelbindung offensichtlich zu weit vom Reaktionsgeschehen entfernt.

Der Quotient $\frac{95+97}{96} = 2,6$ zeigt einen ähnlichen Einfluß von 3-Butenyl- und n-Propylrest ($\frac{59+61}{60} = 2,3$; Vergl. S.23). Der induktive Effekt der Doppelbindung wird durch die zunehmende Entfernung zum Reaktionszentrum abgeschwächt.

3.6. Desaminierung von N-Nitroso-N-[1-(4,4-dideutero-3-buten-1-yl)cyclopropyl]carbamidsäuremethylester (120)

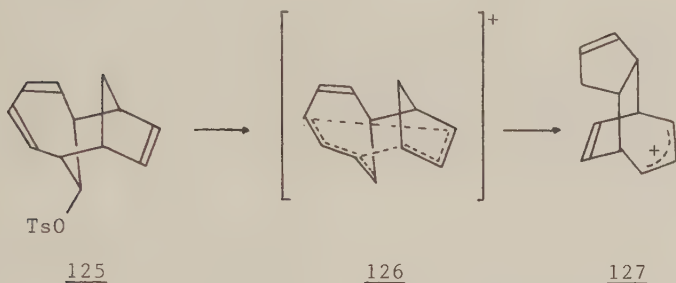
Einige wenige bekannte Beispiele lassen vermuten, daß durch Carbenium-Ionen induzierte thermische Umlagerungen bei niedrigen Temperaturen bereits sehr schnell ablaufen.⁸²⁾

So ergab die mit Silberionen katalysierte Solvolyse von 121 in Propionsäure bereits bei -15°C das vollständig im Sinne einer Cope-Umlagerung gebildete 123.⁸³⁾



Der mit 121 vergleichbare Alkohol 124 zeigt dagegen erst bei über 140°C rasche Cope-Umlagerung.⁸⁵⁾

Ein weiteres Beispiel ist die Solvolyse des Tosylates 125.⁸⁴⁾



Die niedrige Aktivierungsenergie für die durch Carbenium-Ionen induzierte thermische (3s,3s) sigmatrope Umlagerung ¹³⁾ wurde von den Autoren mit einer Konjugation zwischen dem externen Carbenium-Ion und den aromatischen 6π -Elektronen im Übergangszustand (122, 126) begründet, die eine, dem Benzylkation vergleichbare, wechselseitige Stabilisierung zur Folge hat. Als Triebfeder wurde die Bildung des Allylkations angesehen.^{83), 84)}

Die hier angeführten Beispiele für kationisch induzierte Cope-Umlagerungen laufen in einem starren, cyclischen System ab. Ein analoges Verhalten an offenkettigen 1,5-Hexadien-Systemen wurde bisher nicht beobachtet/nicht untersucht.

Das aus dem Cyclopropandiazonium-Ion 10 generierte Allylkation 92a, b kann in einer mesomeren Grenzstruktur als 2-Carbenium-substituiertes 1,5-Hexadien aufgefaßt werden und bietet somit die elektronischen Voraussetzungen für eine degenerierte Cope-Umlagerung.* Als mechanistische Sonde für den Ablauf der Cope-Umlagerung dient eine in Vinyl-Stellung angebrachte Deuterium-Markierung.

* Der zusätzlich auftretende Positionswechsel des "Carbenium-Substituenten" an C2 gegenüber C3 (C4) in den bicyclischen Systemen sollte keinen nachteiligen Effekt haben, da radikalstabilisierende (elektronenziehende) Substituenten sowohl in C2/C5- als auch in C3/C4-Position "normale" Cope-Umlagerungen beschleunigen.

3.6.2. Desaminierung von 120 und Diskussion

Die präparative Desaminierung von 120 mit Kaliumcarbonat in Methanol bei Raumtemperatur lieferte die gleiche Produktverteilung wie die alkalische Zersetzung des undeuterierten Analogen 85 (Vergl. Tab. 5 und Produktzusammensetzung im präp. Teil).

Der offenkettige Allylether 129 wurde mittels präp. GC aus der Reaktionsmischung isoliert.

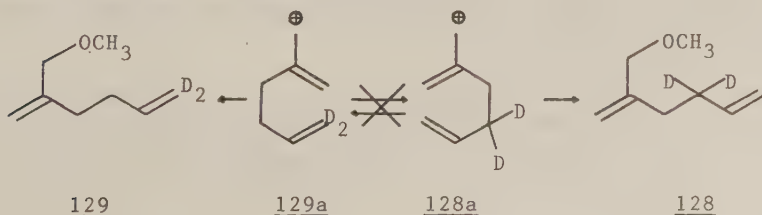
Die ^2H -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte nur ein breites Signal zwischen 5,3 und 4,6 ppm gegen CDCl_3 als inneren Standard.

Dieser Wert der chemischen Verschiebung entspricht dem der endständigen Vinyl-Protonen im undeuterierten Allylether 92. Eine Umverteilung der D-Markierung in die Allyl-Position wurde nicht angezeigt.

Nach diesem Ergebnis kann davon ausgegangen werden, daß eine Cope-Umlagerung von 129a innerhalb der spektroskopischen Nachweisgrenze nicht stattfindet.

Dies kann in einer immer noch langsamen Umlagerungsgeschwindigkeit von 129a $\rightarrow$ 128a bei Raumtemperatur, relativ zu den konkurrierenden $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen, begründet sein oder auf konformative Effekte zurückgehen. In diesem Fall deutet die Diskriminierung der Cope-Umlagerung auf eine geringe Population der Sessel-Konformation des Allylkations 129a hin. Ein Hinweis in die gleiche Richtung könnte die geringe Menge an Cyclisierungsprodukt aus 129a (92a, b) sein.

In Unkenntnis der Aktivierungsparameter für die kationisch induzierte Cope-Umlagerung des vorliegenden Systems können hierüber jedoch keine eindeutigen Aussagen gemacht werden.



3.7. Diazotierung von 2-Methylen-5-hexen-1-amin (133) und 6-Methyl-2-methylen-5-hepten-1-amin (134)

Durch Diazotierung der Amine 133 und 134 sollen weitere Versuche zur intramolekularen elektrophilen Addition von Allyleinheiten an entfernte Doppelbindungen unternommen werden. Nach bereits veröffentlichten Untersuchungen (18), 19), 20) kann man die Umsetzungen primärer Allyldiazonium-Ionen als Konkurrenz zweier Reaktionen interpretieren: Bildung eines delokalisierten Allylkations und direkte Reaktion mit dem Lösungsmittel.

Die Amine 133 und 134 ermöglichen zusätzlich Beteiligung der 5,6-Doppelbindung am Zerfall des Diazonium-Ions.

Ein Hinweis für eine Beteiligung wäre in diesem Fall das vermehrte Auftreten an Cyclisierungsprodukt (im Vergleich zur Ausbeute an Cyclisierungsprodukt aus dem durch Ringöffnung von 10 in Methanol erzeugten delokalisierten Allylkation).

Da die Diazotierung der Amine im weniger nucleophilen Wasser* durchgeführt werden, könnte sich eine längere Lebensdauer der Zwischenstufe ebenfalls günstig auf die Bildung der für die Cyclisierung notwendigen Konformation auswirken.

Die zusätzliche Substitution durch Methylgruppen in 134 soll die Reaktivität der Doppelbindung gegenüber elektrophilen Angriffen erhöhen.

3.7.1. Synthese von 133 und 134

Die Alkohole 105 ³⁷⁾ und 135 ergaben mit Phosphortribromid die Bromide 136 und 137. Substitution des Bromids in 136

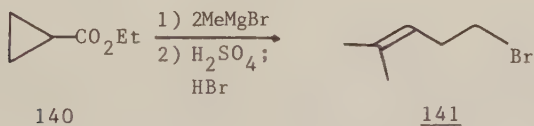
* $N_+ = \log \frac{k_{\text{MeOH}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,5$; charakteristischer Wert für die Nucleophilie gegenüber Kationen ⁸⁸⁾

und 137 mit Lithiumazid in Methanol führte zu den Aziden 138 bzw. 139 und Reduktion der Azide mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte die Amine 133 und 134.



R = H	R = CH ₃	X
<u>105</u>	<u>135</u>	-OH
<u>136</u>	<u>137</u>	-Br
<u>138</u>	<u>139</u>	-N ₃
<u>133</u>	<u>134</u>	-NH ₂

Die Darstellung der Alkohole 105 ³⁷⁾ (siehe S. 37) und 135 erfolgte nach der Methode von Duboudin ³⁷⁾ durch Umsetzen der entsprechenden Grignard-Verbindungen mit Propargylalkohol. Das für die Darstellung von 135 benötigte 1-Brom-4-methyl-3-penten (141) ⁸⁹⁾ erhielt man in einer modifizierten Julia-Synthese durch Reaktion von Methylmagnesiumbromid mit Cyclopropancarbonsäureethylester (140) ⁶⁸⁾ und anschließende saure Aufarbeitung (75% Ausbeute).



3.7.2. Diazotierung von 133 und 134

Die Diazotierung von 133 und 134 mit Natriumnitrit bei pH 3-4 im Zweiphasen-System Wasser/Ether lieferte jeweils überwiegend

die offenkettigen Alkohole.

Tabelle 6

Amin	Produkte: rel. %	
<u>133</u>	<u>105</u> : 96,4	<u>104</u> : 3,6
<u>134</u>	<u>135</u> : 92,5	X_1 : 1,5; X_2 : 2,3; X_3 : 3,7

Amin 134 ergab noch drei weitere Produkte, die nicht näher untersucht wurden, deren Retentionszeiten in der gaschromatographischen Analyse ebenfalls auf Alkohole schließen läßt. Eliminierungsprodukte blieben bei der Analyse unberücksichtigt.

3.7.3. Diskussion

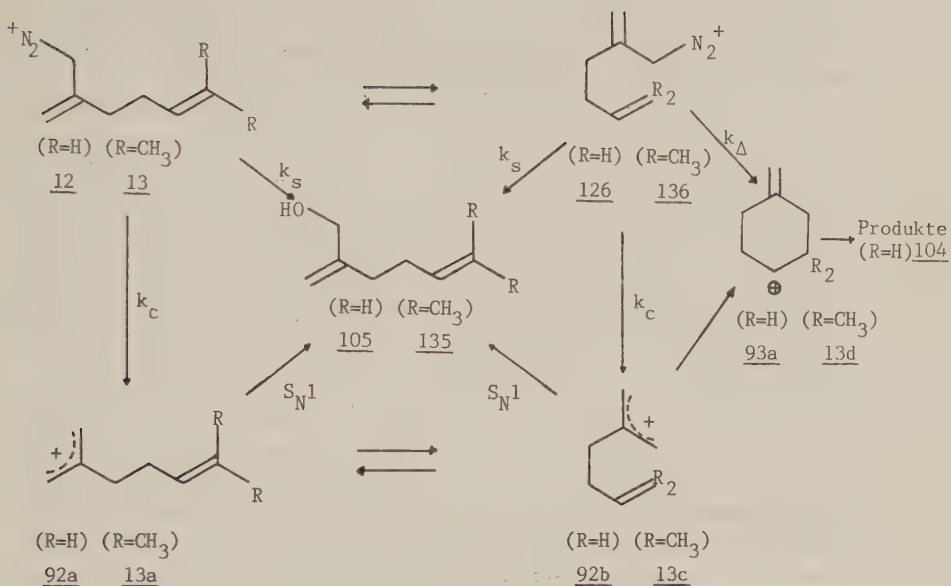
Die Reaktionsmöglichkeiten der Diazonium-Ionen 12 und 13 sind in Schema 7 dargestellt.

Der als Hauptprodukt auftretende offenkettige Alkohol 105 bzw. 135 kann über Reaktion des Lösungsmittels mit dem Diazonium-Ion (k_S -Prozess) oder nach einem k_C -Prozess durch S_N1 -Reaktion des Allylkations entstehen.

Der an unsubstituierten Allylkationen bestimmte Wert von $k_S/k_C = 1,38^{*20)}$ zeigt, daß die direkte Substitution des Allyldiazonium-Ions gegenüber der Bildung des Allylkations bevorzugt ist.

* Dieser Wert gilt für D-markierte Allyldiazonium-Ionen in Methanol. Bei Änderungen des Lösungsmittels ergeben sich geringe Unterschiede.²⁰⁾

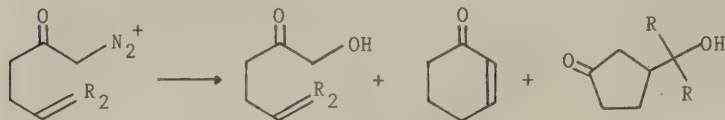
Schema 7



Die Substitution der vorliegenden Allyldiazonium-Ionen 12 und 13 in 2-Position sollte keinen allzu großen Einfluß auf die k_S - und k_C -Reaktion ausüben. Daraus folgt, daß die Hauptmenge an offenkettigem Alkohol 105 bzw. 135 jeweils auf einen k_S -Prozess zurückgeht.

Aufgrund der geringen Beteiligung der Doppelbindung am Zerfall des Oxodiazonium-Ions 142 ⁹²⁾ (nur 6%), wird es für unwahrscheinlich gehalten, daß der cyclische Alkohol 104 durch Beteiligung der Doppelbindung am Zerfall der Allyldiazonium-Gruppe zustande kommt. Der Anteil von 3,6% 104 muß daher der Cyclisierung des Allylkations 92 zugeschrieben werden.

Da wegen des bevorzugten k_S -Prozesses nur der kleinere Teil der Gesamtreaktion über das Allylkation verläuft, ist der Anteil an Cyclisierung hier verhältnismäßig größer als bei der Erzeugung von 92 durch Ringöffnung des Cyclopropandiazonium-Ions 10 in Methanol: im weniger nucleophilen Wasser gewinnt die Cyclisierungsreaktion an Bedeutung.



R=H: 142

144 (94%)

145 (4%)

R=CH₃: 143

146 (45%)

147 (55%)

Vom langsamer zerfallenden Oxodiazonium-Ion 143 wird berichtet,⁹²⁾ daß es unter Doppelbindungsbeteiligung in hoher Ausbeute Cyclisierungsprodukt 147 liefert. Eine vergleichbare Beobachtung wurde im vorliegenden Fall des Allyldiazonium-Ions 13b nicht gemacht.

Die hohe relative Ausbeute an offenkettigem Alkohol 135 schließt eine Beteiligung der entfernten Doppelbindung nach der vorangegangenen Argumentation aus. Wenn die Produkte X_1 , X_2 und X_3 Cyclisierungsprodukte sind, was sehr wahrscheinlich ist, kommt bei der intramolekularen S_N1 -Reaktion eine, nur wenig gesteigerte Reaktivität der substituierten Doppelbindung zum Ausdruck.

3.8. Zusammenfassende Diskussion

Die alkalische Zersetzung der Nitrosoacyl-Verbindungen 4, 18, 19, 57, 72 und 85 in Methanol ermöglichte Einblicke in das Reaktionsverhalten von 1-substituierten Cyclopropandiazonium-Ionen. Die Reaktionen, die dabei beobachtet wurden, sind in Schema 8, in Anlehnung an das Streitwieser-Schema ⁷⁾ für primäre Alkandiazonium-Ionen, zusammengestellt.

Für den Anteil der unterschiedlichen Reaktionen müssen sowohl sterische als auch elektronische Faktoren in Betracht gezogen werden. So sind Eliminierung, 1,2-H-Wanderung und Nachbargruppenbeteiligung von der Konformation der Seitenkette abhängig.

Die elektrocyclische Ringöffnung unter Beteiligung der σ -C2-C3-Bindung am Austritt des Stickstoffs unterliegt naturgemäß keiner konformativen Restriktion. Die freiwerdende Ringspannung und die Bildung eines delokalisierten Allylkations bilden zusätzlich eine starke Triebfeder für Reaktion d. Übereinstimmend damit zeigt Tabelle 8 jeweils einen überwiegenden Anteil an Ringöffnung.

Die Eliminierungsreaktion b und die 1,2-H-Wanderung c unterliegen der gleichen stereochemischen Kontrolle, da für beide die trans-Anordnung des Wasserstoffs zum Diazonium-Stickstoff Voraussetzung ist. Die überwiegende Eliminierung zum Methylen-cyclopropan kann auf eine Absenkung des Übergangszustandes durch die freiwerdende π -Bindungsenergie zurückgehen.

Aus Solvolyse-Ergebnissen geht hervor, daß die senkrechte Anordnung des Cyclopropanrings zum benachbarten leeren p-Orbital eher destabilisierend auf das entstehende Carbokation wirkt, ⁵⁴⁾ so daß der β -Substituent die 1,2-H-Verschiebung der tertiären Cyclopropandiazonium-Ionen entscheidend fördert. Im Einklang damit liefert 1-Methylcyclopropandiazonium-Ion (4a) kein 1,2-H-Verschiebungsprodukt.

Schema 8

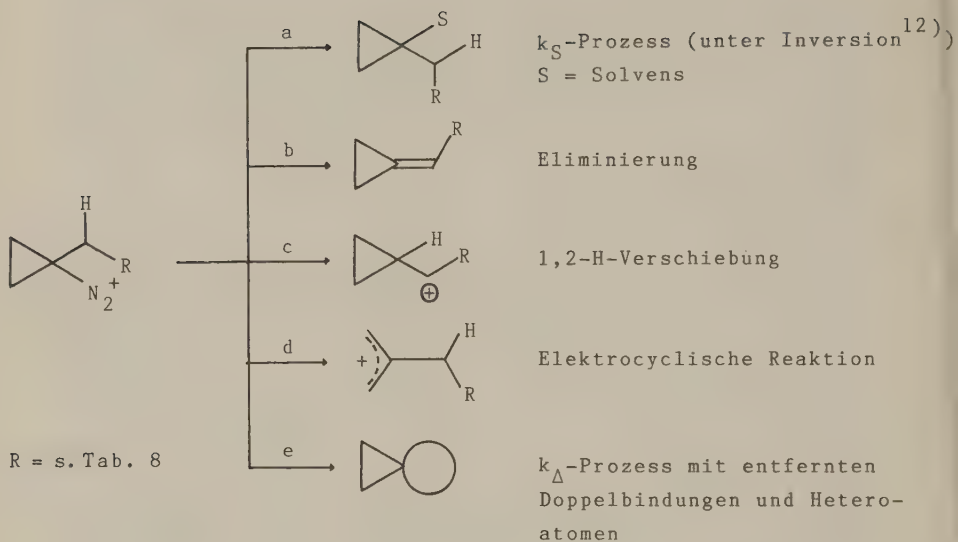
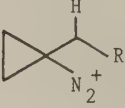


Tabelle 8

	Reaktion R $\equiv$ β -Subst.	a	b	c	d	e	b/c	$\frac{b+c}{a}$
<u>8</u>	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	5,2	11,1	0,7	83,0		16	2,3
<u>7</u>	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	4,3	14,5	2,7	78,0	0,5	5,4	4,0
<u>6</u>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	6,0	21,1	5,0	66,6	1,2	4,2	4,4
<u>10</u>	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	5,2	12,6	0,7	81,5	Spur	18	2,6
<u>9</u>	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	4,6	15,4	0,3	79,3	0,4	51,3	3,4

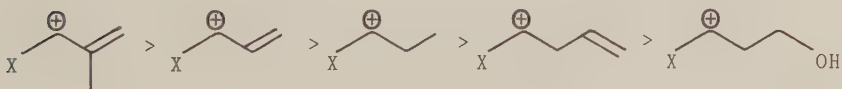
Austausch eines β -H-Atoms gegen einen Ethylrest begünstigt die 1,2-H-Verschiebung aufgrund des +I-Effekts des Alkylrestes auf den Ausgangspunkt der Umlagerung. Der -I-Effekt der ω -OH-Funktion wirkt dieser stabilisierenden Wirkung entgegen, was sich im Rückgang von Reaktion c bei 9 bemerkbar macht.

Eine mögliche Stabilisierung des sekundären Carbenium-Ions durch Homokonjugation ist bei 10 nicht feststellbar. Die 1,2-H-Verschiebung wird im selben Maße wie durch den Alkylrest gefördert.

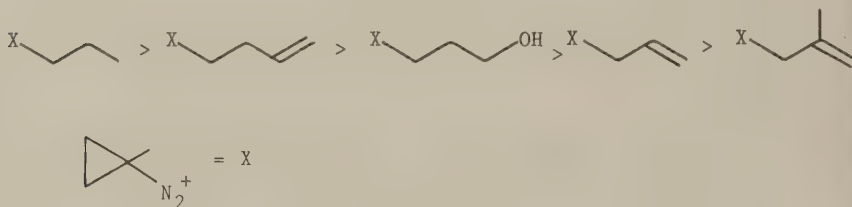
Ein deutlicher Anstieg der 1,2-H-Verschiebung wird bei benachbarter Doppelbindung am Ausgangspunkt der Umlagerung beobachtet. Bei günstiger konformativer Anordnung kann die Konjugation des entstehenden Kations mit der Doppelbindung die Umlagerung beschleunigen.

Ein Blick auf Tabelle 8 zeigt, daß die gleichen Substituenteneffekte, in abgeschwächter Form, auch bei der Eliminierungsreaktion b wirksam werden. Dies steht mit einer Stabilisierung der entstehenden Doppelbindung im Übergangszustand in Einklang. Eine Ausnahme bildet hierbei der ω -OH-Substituent. Der -I-Effekt der OH-Funktion bewirkt hier wohl eine leichtere Abspaltung des β -Protons und somit einen Anstieg an Eliminierung.

Der Quotient b/c spiegelt die erwartete Stabilität der sekundären Carbenium-Ionen wieder, die durch 1,2-H-Wanderung entstehen.



Die Reihenfolge der schwachen Substituenteneffekte auf den k_S -Prozess, die durch den Quotienten $b+c/a$ wiedergegeben werden, macht deutlich, daß hier möglicherweise der induktiv-stabilisierende Effekt auf das α -C-Atom im Dreiring ausschlaggebend ist.



Dabei wird der normalerweise größere -I-Effekt einer OH-Funktion durch die Entfernung vom Reaktionszentrum (4 σ -Bindungen) soweit abgeschwächt, daß er durch die näheren Doppelbindungen (2 σ -Bindungen) im Allyl- bzw. Methallyl-Rest übertroffen wird. Die offensichtlich nicht der induktiven Reihe gehorchenden Allyl- und Methallyl-Reste lassen einen sterischen Einfluß erkennen, bei dem der größere β -Substituent den k_S -Prozess im Übergangszustand stärker behindert.

Die Umsetzung von 1-Methylcyclopropandiazonium-Ion (4a) mit dem stark nucleophilen Thiophenolat-Anion hat keine Abhängigkeit der Substitution von der Stärke des eintretenden Nucleophils erkennen lassen. Zusammen mit der bereits erwähnten Inversion spricht dies für eine lange Bindung der eintretenden Lewis-Base mit dem Substrat und damit für eine abgemilderte sterische und elektronische Wechselwirkung im Frühstadium der Substitution. Dies erscheint angesichts der Besonderheiten des Diazonium-Zerfalls plausibel.

Die Beteiligung entfernter Doppelbindungen und OH-Funktionen am Zerfall der tertiären Cyclopropandiazonium-Ionen ist erwartungsgemäß gering.

Der hier beobachtete Nachbargruppeneffekt der Doppelbindung stimmt nicht mit der gewöhnlich gefundenen, von der Ringgröße abhängigen Reihenfolge überein ($4 < 5$).⁹⁰⁾ Neben Grundzustands-konformations-Effekten wird dies auf eine im Übergangszustand der Reaktion noch nicht wesentliche Einebnung des α -C-Atoms zurückgeführt, die beim Fünfring zu einer größeren Prelog-Spannung zwischen Doppelbindung und Dreiring führt als beim Vierring. Die größere Doppelbindungsbeteiligung beim β -Isopropenyl-Rest im Gegensatz zum β -Vinyl-Rest geht auf die Ausbildung eines tertiären Carbenium-Ions zurück.

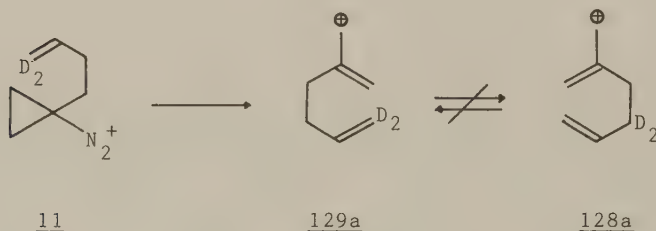
Durch die elektrocyclische Ringöffnung der Cyclopropandiazonium-Ionen entstanden, unbeeinflusst von äußeren und inneren Nucleophilen, delokalisierte, 2-substituierte Allylkationen. Enthalten diese Allylkationen eine Doppelbindung in 5,6-Position, so entstehen in bescheidener relativer Ausbeute Cyclohexanderivate. Ersetzt man die Doppelbindung durch eine OH-Funktion, wird in gleicher Größenordnung Sechsring-Ether gebildet. Eine Doppelbindung in 4,5-Position liefert keine Cyclopentan-Derivate, auch nicht, wenn die Reaktivität der Doppelbindung durch Methyl-Substitution gesteigert wird.

Diese Strukturabhängigkeit widerspricht der normalerweise bei intramolekularen nucleophilen Substitutionen gefundenen, wonach sich füngliedrige Ringe schneller schließen als sechsgliedrige.⁹⁰⁾ Das hier beobachtete Verhalten wird auf zwei Faktoren zurückgeführt:

- a) Die relativ hohe Nucleophilie des Lösungsmittels ermöglicht innerhalb der Lebensdauer des Allylkations keine oder nur geringe Rotation um C-C-Bindungen. Das mögliche Ausmaß an Cyclisierung wird dann durch die Konformer-Verteilung bei Entstehung des Allylkations bestimmt. Da die Konformation, in der die Reaktionszentren nahe genug zueinander stehen, als relativ energiereich anzusehen ist, ergibt sich aus der zu erwartenden geringen Population eine Benachteiligung der Cyclisierung.

b) In der kinetisch kontrollierten Reaktion des Allylkations ist die Reaktion der weniger nucleophilen intramolekularen Reaktionspartner gegenüber Methanol benachteiligt, da aufkommende Ringspannung die Energie des Übergangszustandes erhöht. Dies wird besonders im Fehlen von Fünfring-Produkten deutlich.

Durch Deuterium-Markierung der ω -Vinyl-Protonen der entfernten Doppelbindung konnte gezeigt werden, daß das aus Cyclopropandiazonium-Ion 11 generierte Allylkation 129a in Methanol keine kationisch induzierte Cope-Umlagerung bei Raumtemperatur eingeht.



Bei den Cyclisierungsversuchen der Allyldiazonium-Ionen 12 und 13 ergab die geringe Menge an Cyclisierungsprodukten keinen Hinweis auf Beteiligung der entfernten Doppelbindung am Zerfall der Allyldiazonium-Gruppe. Geht man davon aus, daß der größte Teil von 12 und 13 in einem k_S -Prozess mit Wasser abreagiert und nur ein kleinerer Teil über freie Allylkationen Produkte liefert, scheint die Cyclisierungsreaktion in Wasser gegenüber der in Methanol begünstigt zu sein. Dies wird der geringeren Nucleophilie von Wasser zugeschrieben.

4. Experimenteller Teil

4.1. Geräte und Betriebsbedingungen

4.1.1. Analytische Gaschromatographie (AGC)

Geräte: Perkin-Elmer F 20 und F 22, Sichromat I
Trärgas: Stickstoff, Eingangsdruck 0,5 - 2,5 bar
Durchfluß: ca. 1 ml/min, Teilerverhältnis 1 : 150
Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID)
Säulen: Glaskapillarsäulen, Durchmesser 0,20 - 0,40 mm
Länge und Belegungsmaterial jeweils angegeben
Säulentemp.: jeweils angegeben
Injektor- und Detektortemperatur lagen um 20 - 60°C über der
Säulentemperatur.

Die Retentionszeiten wurden vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Peakmaximum gemessen. Die Identifizierung der auftretenden Produkte erfolgte durch Vergleich mit den Retentionszeiten authentischer Proben und/oder nach präparativer Abtrennung durch Auswertung spektroskopischer Daten.

Die relativen Produktausbeuten wurden über die Flächenverhältnisse der Peaks (Summe = 100%) durch elektronische Integration (Dialog 308 Computing Integrator) ermittelt. Die Prozentangaben sind Mittelwerte aus mehreren Einspritzungen auf GC-Säulen unterschiedlicher Polarität.

4.1.2. Präparative Gaschromatographie (PGC)

Geräte: Varian Aerograph 90 P und 920
Trärgas: Stickstoff
Durchfluß: 120 - 150 ml/min
Nebenfluß: 12 - 15 ml/min
Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

Säulen: gepackte Glassäulen, Durchmesser 9 mm
Trägermaterial: Chromosorb P

Phasenmaterial, Säulenlänge und -temperatur sind jeweils angegeben.

Injektor- und Detektortemperaturen lagen um 20 - 60°C über der Säulentemperatur.

Die angegebenen Retentionszeiten (t_R) beziehen sich auf die Zeitspanne zwischen Einspritzung und Peakanstieg.

4.1.3. Infrarotspektroskopie (IR)

Gerät: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 257
Meßbereich: 4000 - 625 cm^{-1}

Die Substanzen wurden als Film zwischen NaCl-Platten, als Lösung (verwendetes Lösungsmittel jeweils angegeben) oder als KBr-Pressling vermessen. Es sind jeweils die intensivsten sowie die für die Molekülstruktur charakteristischen Banden angegeben.

4.1.4. ^1H -NMR-Spektroskopie

Geräte:	Varian T 60 D	60 MHz
	Bruker WP-80	80 MHz
	Bruker WP-250	250 MHz
	Bruker AM-400	400 MHz

Die chemischen Verschiebungen in ppm sind in δ -Werten, bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard, angegeben. Die Signalformen werden jeweils ausgeschrieben.

4.1.5. Massenspektroskopie (MS)

Gerät: Varian MAT CH-5

Die Elektronenenergie ist jeweils angegeben.

4.1.6. ^2H -NMR-Spektroskopie

Gerät: Bruker WM 250 bei 38,40 MHz

Als Lösungsmittel diente Tetrachlorkohlenstoff.

4.1.7. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Pumpe: LDC Laboratory Data Control (Milton Roy)
Constametric I und II

Einspritzsystem: Rheodine

Detektor: Melz Differential Refraktometer LDC 201

Die verwendeten Lösungsmittel und Säulen werden im einzelnen bei den Trennungen angegeben.

4.1.8. Schmelzpunktbestimmung (Smp.)

Die Schmelzpunkte wurden an einem Heiztisch der Firma Reichert/Wien oder mit einer Apparatur nach Tottoli der Glasapparatefabrik Büchi/Schweiz bestimmt. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

4.1.9. Siedepunkte (Sdp.)

Die bei der Destillation entsprechender Substanzen beobachteten Siedepunkte sind unkorrigiert.

4.1.10. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium I. Beetz in Kronach ausgeführt.

5. Allgemeine Arbeitsvorschriften

5.1. Darstellung von 2-substituierten Allylalkoholen ³⁷⁾

In eine auf -15°C gekühlte Mischung von 0,02 mol Propargylalkohol und 0,002 mol Kupfer(I)jodid in 20 ml abs. Ether tropfte man unter Stickstoff 0,05 mol der entsprechenden Organomagnesium-Verbindung (ca. 2 M). Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und bei 0°C mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung hydrolisiert. Nach Extraktion der wäßrigen Phase trocknete man die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Der Alkohol wurde nach Entfernen des Ethers destilliert.

5.2. Darstellung von Methylethern nach Williamson

30 mmol Alkohol wurden mit ca. 1,1 - 1,5 fachem molarem Überschuß Natriumhydrid (55-60%ige Dispersion in Mineralöl) in 20 ml abs. Ether und 10 ml Methyljodid (0,16 mol) über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Man hydrolisierte vorsichtig unter Eiskühlung mit 50 ml Wasser und trennte die organische Phase ab. Die wäßrige Phase extrahierte man dreimal mit 10 ml Ether und wusch die vereinigten organischen Phasen dreimal mit 10 ml Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat destillierte man über eine lange Kolonne das Lösungsmittel ab und reinigte den Rückstand durch Kurzwegdestillation.

6. Synthesen und Reaktionen zu 3.1.

6.1. Reduktive Desaminierung von N-Nitroso-N-(1-methylcyclopropyl)harnstoff (4) in Gegenwart von Natriumboratan

In eine 3 min gerührte Mischung von 0,5 g Natriumborhydrid (13,2 mmol) in 5 ml 0,1N Natriummethanolat/Methanol-Lösung (langsame Wasserstoffentwicklung) gab man bei -15°C eine Lösung von 50 mg Nitrosoharnstoff 4 (0,35 mmol) in 1 ml abs. Methanol. Es trat augenblicklich Entfärbung ein. Man rührte noch 5 min im verschlossenen Kolben und destillierte anschließend.* Die gaschromatographische Analyse erfolgte aus der kalten Methanol-Lösung mit vorgekühlter GC-Spritze (beide ca. -10°C).

AGC: 157 m Squalan 0°C; ** N₂ = 2,1 bar

t _R (s)	Produkte***	rel.%
867	Isobutylen (<u>15</u>)	41,9
914	Methylcyclopropan (<u>14</u>)	2,8
2309	Methallylmethylether (<u>16</u>)	51,9
2341	1-Methoxy-1-methyl-cyclopropan (<u>5</u>)	3,4

* Die Kurzwegdestillation mußte wegen der Wasserstoffentwicklung mit zur Pumpe offener Apparatur (Stickstoffkühlung der Vorlage) erfolgen.

** Die Säule wurde mit Eiswasser auf die Betriebstemperatur gebracht.

*** Die Ergebnisse waren schlecht reproduzierbar. Die hier wiedergegebene Produktverteilung entspricht dem Ansatz mit dem höchsten Kohlenwasserstoffanteil.

6.2. Desaminierung von 4 in Gegenwart von Thiophenolat

Zu einer gerührten Lösung von 0,22 g Thiophenol (2 mmol) in 1 ml 2M Natriummethanolat/Methanol-Lösung gab man bei Raumtemperatur 22 mg Nitrosoharnstoff 4 (0,15 mmol). Nach 1 h verdünnte man mit 4 ml 40%iger Kaliumhydroxid-Lösung, sättigte mit Kochsalz und schüttelte zweimal mit 0,5 ml Tetrachlorkohlenstoff aus. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat erfolgte GC-Analyse (ohne Berücksichtigung von Methylthern).

AGC: 157 m Marlophen 130°C

t_R (min)	Substanzen	rel. %
105,7	Methallylphenylsulfid (<u>17</u>)	94,5
107,7	1-Methyl-1-phenylthio-cyclopropan *	5,5

AGC: 84 m CW 170°C

t_R (s)	Substanzen	rel. %
1733	<u>17</u>	94,0
1781	1-Methyl-1-phenylthio-cyclopropan *	6,0

* Die Zuordnung wurde nicht mit einer authentischen Probe erhärtet, ist aber sehr wahrscheinlich, da keine zusätzlichen Produkte aus der Desaminierung hervorgingen.

6.3. Vergleichssubstanzen

6.3.1. Methallylphenylsulfid (17) ³¹⁾

In eine Natriummethanolat-Lösung von 1,04 g Natrium (45,2 mmol) in 20 ml abs. Methanol gab man 5,0 g Thiophenol (45,4 mmol). Anschließend wurden 4,5 g Methallylchlorid (49,7 mmol) zugetropft und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung gab man 100 ml 10%ige Natronlauge zu und extrahierte dreimal mit 20 ml Ether. Nach Trocknen der organischen Phasen über Magnesiumsulfat befreite man am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel.

Ausbeute: 7,1 g (87% d.Th.)

Reinheit: 98%

¹H-NMR: (CCl₄) 60 MHz

δ = 7,2; 5 H; Multiplett

δ = 7,8; 2 H; breites Singulett

δ = 3,4; 2 H; Singulett

δ = 1,8; 3 H; aufgesp. Singulett

6.3.2. Methylcyclopropan (14) ³⁰⁾ und Isobutylen (15)

Durch alkalisch thermische Zersetzung von Isobutyraldehyd-tosylhydrazon ³⁰⁾ wie in Lit. ³⁰⁾ angegeben.

AGC: 157 m Squalan, 0°C; N₂ = 2,1 bar

t _R (s)	Substanzen	rel.%
864	Isobutylen (<u>15</u>) [*]	55,2
912	Methylcyclopropan (<u>14</u>)	44,8

* Die Identifizierung erfolgte durch eine authentische Probe.

7. Synthesen und Reaktionen zu 3.2.

7.1. Synthese von N-Nitroso-N-(1-(2-propen-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (18)

7.1.1. 1-(2-Propen-1-yl)cyclopropan-carbonsäure (20)³⁴⁾

Zur Darstellung des Lithiumdiisopropylamids⁶⁷⁾ gab man zunächst unter Stickstoffspülung in einen 2 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer, Tropftrichter und Thermometer 101 g Diisopropylamin (1,0 mol) (über Calciumhydrid destilliert), 6,95 g Lithiumgranulat (1,0 mol) und 400 ml frisch über Lithiumaluminiumhydrid destilliertes Tetrahydrofuran. In der Siedehitze tropfte man 52,0 g Styrol (0,5 mol) in 150 ml abs. Tetrahydrofuran über einen Zeitraum von 4 bis 5 h zu. Nach beendeter Zugabe ließ man noch 1 h sieden, bis alles Lithium umgesetzt war. Die so hergestellte tiefbraune Lösung von Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran kühlte man auf ca. -20°C ab (Innentemperatur) und gab innerhalb von 0,5 h 40,0 g Cyclopropan-carbonsäure (21) (0,46 mol) (8 h über Molekularsieb 3 Å getrocknet und anschließend destilliert) in 100 ml abs. Tetrahydrofuran zu. Die Dianionenbildung erfolgte über Nacht durch Rühren bei Raumtemperatur. Die dunkelbraune Lösung kühlte man auf -5°C Innentemperatur ab und gab 80,0 g (0,66 mol) über Calciumhydrid frisch destilliertes Allylbromid rasch zu. Bei der leicht exothermen Reaktion trat allmählich Farbwechsel nach hellgelb auf. Nach beendeter Zugabe wurde 2 d bei 50 bis 55°C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung goß man auf 300 g Eis und extrahierte fünfmal mit 100 ml 2N Natronlauge. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden zweimal mit 200 ml Ether gewaschen und anschließend unter Eiskühlung mit 10N Schwefelsäure vorsichtig angesäuert. Man extrahierte fünfmal mit 200 ml Ether, wusch die Etherphase mit 50 ml konz.

Kochsalz-Lösung und trocknete über Natriumsulfat. Nach Abrotieren des Lösungsmittels erhielt man 41 g Rohprodukt, dessen analytische GC-Untersuchung (Verestern einer Probe mit Diazomethan) 35% 20 anzeigte (Rest Cyclopropancarbonsäure). Fraktionierte Destillation über eine 25 cm Vigreux-Kolonne ergab 19,0 g rückgewonnene Cyclopropancarbonsäure (21) (47,5%) (Reinheit nach AGC: 93,0%) und 11,8 g 1-(2-Propen-1-yl)cyclopropancarbonsäure (20).

Sdp.: 50-55°C/0,02 Torr

AGC-Reinheit nach Verestern einer analytischen Probe mit etherischer Diazomethan-Lösung: 94,6%; Rest Methylester von 21.

Ausbeute (bezogen auf umgesetztes 21): 38%*

Die spektroskopischen Daten (IR, NMR) stimmten mit Literaturdaten ³⁴⁾ überein.

7.1.2. N-(1-(2-Propen-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (23)

In einen 250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter, Kältethermometer und Rührfisch löste man 5,0 g 20 (39,7 mmol) in 41 ml Aceton und 14 ml Wasser. Bei -10 bis 0°C wurden 4,8 g Triethylamin (47,4 mmol) in 52 ml Aceton langsam zugegeben und anschließend 5,8 g Chlorameisensäureethylester (53,5 mmol) in 23 ml Aceton zügig zugetropft. Man ließ noch 0,5 h bei 0°C rühren und versetzte dann, ebenfalls bei 0°C, mit einer Lösung

* entspricht einer isolierten Absolutausbeute von 20% bezogen auf 21. In Lit.³⁴⁾ betrug die NMR-spektroskopisch bestimmte Absolutausbeute 13%.

von 4,0 g Natriumazid (61,5 mmol) in 14 ml Wasser. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei 0°C wurde auf 200 g Eis gegossen und fünfmal mit 20 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen wusch man einmal mit 20 ml Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und engte am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur auf ca. 20 ml ein (Säureazidbande (IR): 2150 cm^{-1}).

Diese Lösung tropfte man in einen auf 120°C vorgeheizten 250 ml Rundkolben mit Rückflußkühler und Rührer. Ca. 1 h nach beendeter Zugabe war die Stickstoff-Entwicklung abgeschlossen (Isocyanatbande (IR): 2250 cm^{-1}).

Nach Versetzen mit 50 ml abs. Methanol erhitze man noch 2 h unter Rückfluß und ließ über Nacht rühren. Nach Abrotieren des Lösungsmittels erhielt man 5,6 g Rohprodukt. Feindestillation bei 40-42°C/0,05 Torr ergab 3,5 g (57% d.Th.) leicht gelbes 23.

Smp.: 42°C (nach Sublimation bei 10 Torr)

IR(Film): 3290, 3050, 2980, 2960, 2920, 2880, 2820, 1695, 1630, 1505, 1445, 1410, 1345, 1285, 1245, 1175, 1080, 1015, 990, 950, 910, 850, 770, 705 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 5,84; 1 H; Dublett von Dubletts von Triplets
J = 17,7; 9,3 und 7 Hz

δ = 5,20-4,90; 3 H; komplex, ω -Vinyl-H und -N-H

δ = 3,65; 3 H; Singulett

δ = 2,30; 2 H; Dublett J = 7 Hz

δ = 0,75; 0,65; 4 H; AA'BB' Signale bei hohem Feld besser aufgelöst

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (155,20)

Ber.: C 61,91 H 8,44 N 9,03

Gef.: C 61,85 H 8,37 N 9,04

7.1.3. N-Nitroso-N-(1-(2-propen-1-yl)cyclopropyl)carbamid-säuremethylester (18)

In einen 100 ml Zweihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter, Trockenrohr und Rührfisch gab man zu einer Suspension von 1,6 g wasserfreiem Natriumacetat (19,4 mmol) in 20 ml abs. Ether 1,5 g 23 (9,7 mmol). Man kühlte mit Aceton/Trockeneis auf -78°C und tropfte bei dieser Temperatur eine Lösung von 0,78 ml N_2O_4 (12,3 mmol) in 40 ml abs. Ether zu. Nach beendeter Zugabe ließ man die blaue Lösung auf 0°C kommen, wobei die Farbe über grün nach gelb umschlug. Nach 15 min Rühren bei 0°C saugte man ab, wusch die Etherlösung mit 4 ml Wasser und 2 ml konz. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Aus dem Rohprodukt von 1,3 g konnten mittels Dünnschichtchromatographie (PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ 20 x 20 cm, Schichtdicke 2 mm der Firma Merck, Art.Nr. 5717; Laufmittel n-Hexan/Ether: 2/8; $R_F = 0,86$) 190 mg gelbes Öl gewonnen werden. Aufgrund der offensichtlich eintretenden langsamen Denitrosierung wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

Ausbeute: 11%

IR(CCl_4): 3060, 2980, 2940, 2900, 2830, 1740, 1630, 1520, 1430, 1280, 1250, 1210, 1195, 1150, 1105, 1060, 1035, 990, 945, 910, 830, 700 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

$\delta = 5,67$; 1 H; Dublett von Dubletts von Triplets
 $J = 15,4$; 11,3 und 7,2 Hz

$\delta = 5,05$; 4,95; 4,83; 2 H; Multiplett

$\delta = 4,05$; 3 H; Singulett

$\delta = 2,23$; 2 H; Dublett $J = 7,2$ Hz

$\delta = 1,0$; 0,75; 4 H; AA'BB'

7.2. Desaminierung von 18

Typischer Ansatz:

In einem 5 ml Rundkolben mit Rührfisch und Blasenähler löste man 18,0 mg Nitrosocarbamat 18 (0,1 mmol) in 2 ml abs. Methanol und gab 150 mg wasserfreies Kaliumcarbonat (1,1 mmol) dazu. Nach 1 h Rühren wurde die farblose Reaktionsmischung mit 5 ml Wasser versetzt, mit Kochsalz gesättigt und zweimal mit 0,5 ml n-Pentan ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Calciumchlorid wurde der Pentan-Auszug gaschromatographisch untersucht.

Eine ausreichende Trennung aller Produkte wurde nur auf 150 m PPG bei 50°C erreicht.

Substanzen	150 m PPG 50°C t_R (s)	51m OV 101 60°C t_R (s)	157m Marlophen 60°C t_R (s)
<u>26</u>	2391	531	1166
Dimethylcarbonat	2455	461	1345
<u>28</u>	4612	} 702*	} 1572*
<u>25</u>	4712		
<u>29</u>	4903	719	} 1612*
<u>27</u>	5658	799	

* nicht getrennt

Es wurden keine weiteren Produkte angezeigt. Die Produktsammensetzung änderte sich bei länger dauernden Desaminierungen (z.B. 18 h) nicht. Eine Variation der Kaliumcarbonatmenge ergab keine signifikante Veränderung der relativen Ausbeuten.

7.3. Vergleichssubstanzen

7.3.1. Synthese von 2-Methoxymethyl-1,4-pentadien (25) ³⁸⁾

7.3.1.1. 2-Methylen-4-penten-1-ol (37) ³⁷⁾

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift von S. 60.

Ansatz:

55,0 g Allylbromid (0,45 mol)

13,0 g Magnesium (0,53 mol)

in 200 ml abs. Ether

8,96 g Propargylalkohol (36) (0,16 mol)

3,0 g Kupfer(I)jodid (15,7 mmol)

in 160 ml abs. Ether

Ausbeute: 9,2 g (59% d.Th.) Lit.: ³⁷⁾ 54%

Sdp.: 52-54°C/10 Torr Lit.: ³⁷⁾ 88°C/25 Torr

7.3.1.2. 2-Methoxymethyl-1,4-pentadien (25) ³⁸⁾

Ansatz nach allgemeiner Vorschrift von S. 60.

3,0 g 37 (30,6 mmol)

1,5 g Natriumhydrid (55-60%ige Dispersion in Mineralöl)

in 20 ml abs. Ether und 10 ml Methyljodid (0,16 mol)

Ausbeute: 2,8 g (82% d.Th.)

Reinheit: 92%

Sdp.: 116-120°C

Zur Charakterisierung trennte man eine Probe mittels präp. GC ab (4,5 m CW, 100°C, $t_R(25) = 18$ min), wobei eine Reinheit von 99,7% erreicht wurde.

IR(CDC1₃): 3080, 2990, 2890, 2830, 1640, 1435, 1375, 1280, 1195, 1100, 1000 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDC1₃) 80 MHz

δ = 5,86; 1 H; Dublett von Dubletts von Triplets
J = 17; 9 und 6 Hz

δ = 5,25-4,90; 4 H; komplex

δ = 3,87; 2 H; breites Singulett

δ = 3,34; 3 H; Singulett

δ = 2,80; 2 H; breites Dublett J = 6 Hz

7.3.2. Synthese von Allylidencyclopropan (26)⁴⁰⁾

7.3.2.1. 3-Brompropyltriphenylphosphoniumbromid (35)³⁹⁾

Die Darstellung erfolgte nach Angaben von K. Utimoto et al.³⁹⁾

Ansatz:

42,5 g Triphenylphosphin (162,0 mmol)

32,7 g 1,3-Dibrompropan (162,0 mmol)

Ausbeute: 65,0 g (86% d. Th.) Lit.:³⁹⁾ 90%

Smp.: (EtOH) 219°C Lit.:³⁹⁾ 217-217,5°C

Da 35 hygroskopisch ist, wurde vor Gebrauch längere Zeit bei 70°C an der Vakuumpumpe (10⁻³ Torr) getrocknet.

7.3.2.2. Allylidencyclopropan (26) ⁴⁰⁾

Man erhitzte 20,4 g 35 (44 mmol) mit 3,5 g Natriumamid (89,7 mmol) der Firma Degussa 2 d in 100 ml abs. Ether unter Rückfluß. Zur abgekühlten, gelborangen Lösung gab man 2,46 g frisch destilliertes Acrolein (44 mmol). Die Reaktion setzte augenblicklich unter Sieden und Ausfallen von Triphenylphosphinoxid ein. Die weiße Suspension wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert, über eine 30 cm Vigreux-Kolonne eingeeengt und der Rückstand kurzwegdestilliert. Eine analytische GC-Untersuchung (157 m Marlophen, 80°C) der verbleibenden n-Pentan-Lösung zeigte Allylidencyclopropan (26) ($t_R = 1043$ s) und Benzol im Verhältnis 1 : 2,5 an, sowie drei weitere Produkte, die jedoch zusammen weniger als 2% ausmachten. Acrolein wurde nicht mehr nachgewiesen. Die Isolierung des Produkts erfolgte mittels präp. GC (0,5 m Fraktonitril III, Raumtemperatur, $t_R(\underline{26}) = 5$ min) und gelang in einer Reinheit von 94% (Rest Benzol). Auf ein IR-Spektrum wurde wegen der Verunreinigung mit Benzol verzichtet.

¹H-NMR: (C₆D₆) 80 MHz

$\delta = 6,45-6,75$; 2 H; Multiplett

$\delta = 5,05-5,25$; 2 H; Multiplett

$\delta = 0,95$; 4 H; aufgespaltenes Singulett

7.3.3. Synthese von 1-Methoxy-1-(2-propen-1-yl)cyclopropan (28)

7.3.3.1. 2-Methoxy-1,4-pentadien (40) ⁴²⁾

In eine Lösung von 5,0 g Methylvinylether (86,2 mmol; 6,5 ml; $\rho = 0,7725$ g/ml) und 30 ml abs. Tetrahydrofuran tropfte man unter Stickstoff bei -78°C 54 ml einer 1,6M t-Butyllithium-

Lösung in n-Pentan (86,4 mmol). Dabei fiel zunächst der intensiv gelbe Komplex von t-Butyllithium mit Tetrahydrofuran (2 : 1) aus.⁹³⁾ Man entfernte das Kühlbad und ließ auf 0°C kommen, wobei die Lösung klar und farblos wurde. In das nun vorliegende Methoxyvinylolithium 39⁴¹⁾ gab man bei -65°C (Kryostat) zügig 12,0 g Allylbromid (0,1 mol über Calciumhydrid destilliert) und rührte bei dieser Temperatur 3 d. Man goß die auf Raumtemperatur gebrachte Reaktionsmischung (milchig gelb) auf 50 ml 20%ige Ammoniumchlorid-Lösung, trennte die organische Phase ab und schüttelte noch einmal mit 20 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit 20 ml Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Anschließend engte man über eine lange Vigreux-Kolonnen (Ölbad 40°C; 100 Torr) ein. Der Rückstand wurde kurzwegdestilliert. Eine GC-Analyse (84 m CW, 70°C) der verbleibenden THF-Lösung zeigte, bezogen auf 40 ($t_R = 788$ s) noch 4% Allylbromid ($t_R = 810$ s) und 22% 1-Brom-1-methoxyethen* ($t_R = 1047$ s) an. 2-Methoxy-1,4-pentadien (40) wurde durch präp. GC (0,5 m CW + 3% KOH, 60°C) abgetrennt ($t_R(\text{40}) = 2$ min; $t_R(1\text{-Brom-1-methoxyethen}) = 3,5$ min).

Ausbeute: 3,1 g (37% bezogen auf Methylvinylether)

Reinheit: 87% (Rest THF)

Spektroskopische Daten einer 94% reinen Probe (zweimal mittels präp. GC gereinigt) von 40:

IR(CCl₄): (C=C) 1660, 1610 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 5,90; 1 H; Dublett von Dubletts von Triplets

J = 18; 10 und 6 Hz

δ = 4,95-5,30; 2 H; komplex

δ = 3,90; 2 H; Singulett

δ = 3,56; 3 H; Singulett

δ = 2,85; 2 H; aufgespaltenes Dublett J = 6 Hz

* bisher in der Literatur nicht erwähnt

1-Brom-1-methoxyethen (rasche Zersetzung an der Luft)

IR(CCl_4): 3050, 3025, 2980, 2950, 2920, 1635, 1590, 1450,
1380, 1180, 1130, 1060, 1040, 910, 885 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 4,70; 1 H; Dublett J = 3,4 Hz Vinyl-H syn zum Br

δ = 4,52; 1 H; Dublett J = 3,4 Hz Vinyl-H syn zur OCH_3 -Gruppe

δ = 3,77; 3 H; Singulett

7.3.3.2. N-Nitroso-N-methyl-p-toluolsulfonsäureamid ⁹⁴⁾

Die Darstellung erfolgte nach Literaturangaben. ⁹⁴⁾

Ansatz:

210 ml 33%ige wäßrige Methylamin-Lösung

320 g Tosylchlorid (1,68 mol)

124 g Natriumnitrit (1,8 mol)

Ausbeute: 322 g (89,5% d.Th.)

Smp.: 61-64°C (Ether)

Lit.: ⁹⁴⁾ 55-60°C

7.3.3.3. 1-Methoxy-1-(2-propen-1-yl)cyclopropan (28)

Die Darstellung erfolgte unter den notwendigen Sicherheitsvorkehrungen für das Arbeiten mit gasförmigem Diazomethan. ⁹⁴⁾

In einen eisgekühlten 100 ml Kolben ohne Schliff, mit Magnetrührer, Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr gab man 1,2 g

40 (12,2 mmol), 50 ml abs. n-Pentan und 1,5 g Kupfer(I)bromid.

Das Gaseinleitungsrohr wurde über zwei zwischengeschaltete Kühlfallen (mit Eis/Kochsalz auf ca. -15°C gekühlt) mit dem Entwicklungsgefäß für Diazomethan verbunden. Um nicht umgesetztes Diazomethan aufzufangen, setzte man hinter das Gasableitungsrohr eine mit Ether gefüllte, gekühlte Falle mit Blasenähler.

In das Entwicklungsgefäß (500 ml Erlenmeyerkolben) mit Gaseinleitungs-, Gasableitungsrohr und Zutropfvorrichtung gab man 60 g 50%ige Kalilauge und 200 ml Diethylenglykolmonoethylether. Die Mischung erwärmte man im Wasserbad unter Rühren auf 60°C und tropfte eine Lösung von 62,0 g N-Nitroso-N-methyl-p-toluolsulfonamid (289,4 mmol) in 100 ml Anisol innerhalb von ca. 2 h zu. Das sich entwickelnde Diazomethan wurde mit einem gleichmäßigen Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Im Verlauf der Reaktion färbte sich die Reaktionsmischung schwarz. Nach beendeter Zugabe der Nitro-
soverbindung spülte man die Apparatur noch 1 h mit Stickstoff. Man filtrierte die Pentan-Lösung, engte über eine 30 cm Vigreux-Kolonne ein und destillierte den Rückstand bei Raumtemperatur in eine Kühlfalle (10^{-3} Torr). Eine analytische GC-Untersuchung (84 m CW 70°C) zeigte relativ zu 40 ($t_R = 810$ s) 28% 1-Methoxy-1-(2-propen-1-yl)cyclopropan (28) ($t_R = 1023$ s) als einziges Produkt an. 28 wurde mittels präp. GC isoliert (0,5 m CW + 3% KOH; 65°C ; $t_R = 3,5$ min).

IR(CCl_4): 3085, 3010, 2990, 2940, 2830, 1640, 1455, 1375, 1295, 1265, 1200, 1185, 1075, 1000, 920 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

$\delta = 5,90$; 1 H; Dublett von Dubletts von Triplets
 $J = 19$; 10 und 6 Hz

$\delta = 4,95$ - $5,30$; 2 H; komplex

$\delta = 3,30$; 3 H; Singulett

$\delta = 2,40$; 2 H; aufgespaltenes Dublett $J = 6$ Hz

$\delta = 0,76$; $0,45$; 4 H; AA'BB'

Elementaranalyse: $C_7H_{12}O$ (112,17)
Ber.: C 74,95 H 10,78
Gef.: C 74,92 H 10,62

7.3.4. Synthese von (1-Methoxy-2-propen-1-yl)cyclopropan (29)

7.3.4.1. Cyclopropanmethanol (111) ⁴⁶⁾

Die Darstellung erfolgte durch Reduktion von 10 g Cyclopropan-carbonsäure (21) (0,116 mol) mit 4 g Lithiumaluminiumhydrid (0,1 mol).

Ausbeute: 6,9 g (83% d.Th.) Lit.: ⁴⁶⁾ 70%
Sdp.: 125-128°C Lit.: ⁴⁶⁾ 123°C/740 Torr

7.3.4.2. Cyclopropancarbaldehyd (112) ⁴⁵⁾

6 g Cyclopropanmethanol (111) (83 mmol) wurden in 150 ml abs. Methylenchlorid 1 h mit 27 g Pyridiniumchlorochromat ⁴⁷⁾ (125 mmol) gerührt. Dann gab man 200 ml abs. Ether zu und goß vom schwarzen, teerartigen Rückstand ab. Der Rückstand wurde noch dreimal mit 30 ml Ether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über eine kurze Säule mit Florisil gereinigt. Das Lösungsmittel wurde anschließend über eine Kolonne abdestilliert. Durch Feindestillation erhielt man 4,8 g Cyclopropancarbaldehyd mit einer Reinheit von 85%.

korr. Ausbeute: 70%

Sdp.: 95-99°C Lit.: ⁴⁵⁾ 99-101°C

7.3.4.3. α -Vinylcyclopropanmethanol (113)⁴⁴⁾

Zu einer Grignard-Verbindung aus 8 g Vinylbromid (75 mmol) und 2 g Magnesium (82 mmol) in 80 ml abs. THF tropfte man unter Stickstoff langsam eine Lösung von 7 g rohem Cyclopropancarbaldehyd (112) (ca. 65 mmol) in 10 ml abs. THF. Nach 1 h unter Rückfluß goß man die abgekühlte Reaktionsmischung auf Eis. Man versetzte mit wäßriger, gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung bis die Lösung klar wurde, trennte die organische Phase ab und extrahierte noch dreimal mit 20 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden noch fünfmal mit 20 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in eine Kühlfalle kondensiert (10^{-3} Torr).

Rohprodukt: 5,2 g Reinheit: 87%
korr. Ausbeute: 71% bezogen auf 112

Zur spektroskopischen Charakterisierung trennte man eine kleine Menge mittels präp. GC (4,5 m Marlophen, 110°C, t_R (113) = 41 min) ab, wobei eine Reinheit von 99,2% erreicht wurde.

IR(Film): 3350, 3085, 3015, 2870, 1645, 1440, 1270, 1170,
1125, 1025, 990, 925, 860, 830, 780 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 5,97; 1 H; Dublett von Dubletts von Dubletts
J = 17,4; 10,2 und 5,5 Hz

δ = 5,0-5,4; 2 H; komplex

δ = 3,5; 1 H; weiter aufgespaltenes Dublett von Dubletts
J = 7,9 und 5,5 Hz

δ = 1,75; 1 H; Singulett (-OH)

δ = 0,8-1,2; 1 H; Multiplett

δ = 0,2-0,7; 4 H; komplex

7.3.4.4. (1-Methoxy-2-propen-1-yl)cyclopropan (29)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift auf S. 60.

Ansatz:

3,5 g Alkohol 113 (35,7 mmol)

1,7 g Natriumhydrid (55-60%ige Dispersion in Mineralöl)

15 ml Methyljodid (0,24 mol)

30 ml abs. Ether

Ausbeute: 2,7 g (67,4% d.Th.)

Sdp.: 117-119°C/760 Torr

Ein kleiner Teil wurde mittels präp. GC (4,5 m Carbowax, 100°C, t_R (29) = 16 min) abgetrennt, wobei eine Reinheit von 99,8% erreicht werden konnte.

IR(CC1₄): 3085, 3015, 2985, 2930, 2900, 2825, 1640, 1450, 1425, 1395, 1375, 1335, 1315, 1290, 1270, 1200, 1170, 1085, 1025, 990, 970, 930, 910, 895, 870 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 5,80; 1 H; Dublett von Dubletts von Dubletts
J = 18; 10 und 7 Hz

δ = 5,0-5,35; 2 H; komplex

δ = 3,35; 3 H; Singulett

δ = 3,05; 1 H; Dublett von Dubletts J = 7,3 und 7 Hz

δ = 0,76-1,25; 1 H; komplex

δ = 0,1-0,62; 4 H; komplex

Elementaranalyse: C₇H₁₂O (112,17)

Ber.: C 74,95 H 10,78

Gef.: C 75,00 H 10,76

7.3.5. Synthese von 5-Methoxy-spirohexan (27)

7.3.5.1. 3-Methoxycyclobutanon (45) ⁴⁸⁾

In einer dickwandigen Glasampulle (desaktiviert mit Hexamethyldisilazan) erhitzte man ca. 10 ml Keten (Ketenlampe der Firma Fischer; Labor und Verfahrenstechnik) und 20 ml Methylvinylether über Nacht im Bombenofen auf 100°C. Nach Kurzwegdestillation der schwarzen Reaktionslösung wurde Methylvinylether und Diketen (Sdp.: 45°C/25 Torr) über eine Kolonne abdestilliert. Das Produkt kam bei 60-62°C/25 Torr (Lit.: ⁴⁸⁾ 62°C/25 Torr) über.

Ausbeute: 2,36 g

Reinheit: 90,3%

IR(Film): 2990, 2920, 2830, 1790, 1450, 1365, 1255, 1215,
1155, 1105, 1055, 980 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 4,14; 1 H; Triplett von Triplets J = 6 und 4,4 Hz

δ = 3,25; 3 H; Singulett

δ = 3,05; 4 H; Multipllett

7.3.5.2. Methyltriphenylphosphoniumbromid ⁴⁹⁾

Die Darstellung erfolgte nach Literatur ⁴⁹⁾ aus 75 g Triphenylphosphin (0,28 mol) mit 38 g Methylbromid (0,4 mol) in 100 ml Benzol.

Ausbeute: 98 g (98% d. Th.)

Smp.: 230-231°C

Lit.: ⁴⁹⁾ 228°C

7.3.5.3. 3-Methoxy-1-methylencyclobutan (46)

Man erhitzte 3,57 g Methyltriphenylphosphoniumbromid (10 mmol) in 30 ml abs. Ether mit 0,385 g Natriumamid (9,8 mmol) (Degussa) 24 h unter Rückfluß und gab in die abgekühlte, gelbe Reaktionsmischung langsam 0,5 g 45 (5 mmol) in 5 ml Ether. Nach 15 min unter Rückfluß wurde vom Triphenylphosphin abfiltriert und an einer langen Kolonne auf ca. 5 ml eingeeengt. Den Rückstand destillierte man in eine Kühlfalle (10^{-3} Torr). 46 wurde mittels präp. GC (1,5 m OV 101, 65°C, $t_R(46) = 7,5$ min) isoliert, wobei eine Reinheit von 99,6% erreicht wurde.

Ausbeute: 0,16 g (32,6% d.Th.)

IR(CDCl₃): 3060, 2970, 2920, 2830, 1680, 1550, 1450, 1435, 1415, 1400, 1355, 1225, 1115 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 4,87; 2 H; Triplett von Triplets J = 2,7 und 2,0 Hz

δ = 3,95; 1 H; Quintett J = 6,4 Hz

δ = 3,26; 3 H; Singulett

δ = 2,4-3,1; 4 H; Multiplett, A₂B₂X-Spektrum, durch exocyclische Methylenprotonen weiter aufgespalten

Elementaranalyse : C₆H₁₀O (98,15)

Ber.: C 73,43 H 10,27

Gef.: C 73,36 H 10,33

7.3.5.4. 5-Methoxy-spirohexan (27)

Die Darstellung erfolgte analog 7.3.3.3. mit gasförmigem Diazomethan aus 0,15 g 46 in 30 ml n-Pentan mit 1,2 g Kupfer(I)bromid als Katalysator. Es wurden 62 g N-Nitroso-N-methyl-p-toluolsulfonsäureamid eingesetzt. Ein analytisches GC (20 m PPG, 70°C) zeigte, relativ zum eingesetzten Olefin ($t_R(\underline{46}) = 261$ s), 22,4% 5-Methoxy-spirohexan (27) ($t_R = 366$ s) an und nur ein weiteres, höher siedendes, unbekanntes Produkt von 8,5%. Die Isolierung von 27 erfolgte mittels präp. GC (1,5 m OV 101, 65°C, $t_R(\underline{27}) = 10$ min), wobei eine Reinheit von 99,9% erreicht wurde. 0,08 g 46 wurden zurückgewonnen.

IR(CCl_4): 3070, 2990, 2970, 2930, 2880, 2830, 1455, 1425,
1365, 1345, 1270, 1230, 1180, 1120, 1090, 1010,
960, 910 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

$\delta = 4,12$; 1 H; Quintett $J = 7$ Hz

$\delta = 3,26$; 3 H; Singulett

$\delta = 2,20$; 4 H; Dublett $J = 7$ Hz

$\delta = 0,45$; 4 H; Singulett

Quintett und Dublett repräsentieren hier, wie auch in dem von Applequist et al.⁷⁷⁾ beschriebenen 5-Chlorspirohexan ein degeneriertes A_2B_2X -System.

Masse: (70 eV) m/e (%) = 112 (0,8) M^+ : 10 x vergrößert
111(9, M^+-1), 97(44, $M^+-\text{CH}_3$)
81(24, $M^+-\text{OCH}_3$), 80(100, $M^+-\text{CH}_3\text{OH}$)
79(56), 71(11), 69(13), 67(18), 58(31), 55(15),
53(31), 44(43), 41(27), 39(92)

Elementaranalyse: C_7H_{12} (112,17)

Ber.: C 74,95 H 10,78

Gef.: C 74,98 H 10,69

7.4. Synthese von N-Nitroso-N-(1-(2-méthyl-2-propen-1-yl)-
cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (19) ³⁶⁾

7.4.1. Methallylbromid ³⁵⁾

Die Darstellung erfolgte über eine Halogenaustauschreaktion
nach Lit. ³⁵⁾.

Ansatz:

148,3 g Methallylchlorid (1,64 mol)

1000 ml Aceton (über Molekularsieb 3 Å getrocknet)

213,8 g wasserfreies Lithiumbromid (2,48 mol)

Ausbeute: 127,1 g (57,4% d.Th.) Lit.: ³⁵⁾ 31,3%

Reinheit: 97,8%

Sdp.: 94°C Lit.: ³⁵⁾ 88-93°C

7.4.2. 1-(2-Methyl-2-propen-1-yl)cyclopropancarbonsäure (22) ³⁶⁾

Die Darstellung erfolgte analog 7.1.1.

Ansatz:

50,5 g Diisopropylamin (0,5 mol)

3,5 g Lithium (0,5 mol)

26,0 g Styrol (0,25 mol)

20,0 g Cyclopropancarbonsäure (21) (0,23 mol)

44,6 g Methallylbromid (0,33 mol)

Ausbeute: 4,8 g (30% bezogen auf umgesetztes 21)

Reinheit: 91%

Sdp.: 59-65°C/0,2 Torr

IR(Film): 3080, 3020, 2980, 2920, 2740, 2640, 2560, 1690,
1655, 1445, 1380, 1345, 1300, 1240, 1175, 1075,
1040, 1000, 950, 900, 880 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 10,39; 1 H; breites Singulett

δ = 4,73; 2 H; aufgespaltenes Singulett

δ = 2,30; 2 H; Singulett

δ = 1,76; 3 H; Singulett

δ = 1,36; 0,81; 4 H; AA'BB'

7.4.3. N-(1-(2-Methyl-2-propen-1-yl)cyclopropyl)carbamid-
säuremethylester (24)³⁶⁾

Der Curtius-Abbau von 22 erfolgte analog 7.1.2.

Ansatz:

4,0 g Säure 22 (28,6 mmol)

3,6 g Triethylamin (36 mmol)

4,2 g Chlorameisensäureethylester (38,7 mmol)

2,9 g Natriumazid (44,6 mmol)

Ausbeute: 2,8 g (58% d.Th.)

Smp.: (n-Hexan) 49°C

IR(KBr): 3330, 3080, 3040, 3020, 2970, 2950, 2900, 2850,
2790, 1730, 1700, 1655, 1530, 1445, 1430, 1385,
1290, 1265, 1200, 1100, 1045, 1030, 975, 960,
910, 900, 830, 800, 785, 720 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 5,20; 1 H; breites Signal (-NH)

δ = 4,7; 2 H; Multiplett

δ = 3,60; 3 H; Singulett

δ = 2,23; 2 H; aufgespaltenes Singulett

δ = 1,76; 3 H; aufgespaltenes Singulett

δ = 0,80; 0,63; 4 H; AA'BB'

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (169,22)

Ber.: C 63,88 H 8,93 N 8,28

Gef.: C 63,83 H 8,91 N 8,38

7.4.4. N-Nitroso-N-{1-(2-methyl-2-propen-1-yl)cyclopropyl}-
carbamidsäuremethylester (19)³⁶

Die Nitrosierung erfolgte analog 7.1.3.

Ansatz:

0,5 g Carbamidsäuremethylester 24 (2,9 mmol)

0,48 g wasserfreies Natriumacetat (5,8 mmol)

0,23 ml N_2O_4 (3,7 mmol)

Ausbeute: 80 mg gelbes Öl (14% d.Th.)

IR(Film): 3050, 2990, 2930, 2890, 2830, 1740, 1635, 1510,
1430, 1365, 1335, 1310, 1280, 1245, 1185, 1160,
1105, 1065, 1040, 975, 940, 920, 880, 850,
785, 755, 725, 660 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 4,60; 1 H; Multiplett
 δ = 4,43; 1 H; breites Singulett
 δ = 3,96; 3 H; Singulett
 δ = 2,06; 2 H; Singulett
 δ = 1,76; 3 H; Singulett
 δ = 0,93; 0,73; 4 H; AA'BB'

7.5. Desaminierung von 19 ³⁶⁾

Die Desaminierung wurde wie unter 7.2. vorgenommen.

Ansatz:

20,0 mg Nitrosocarbamat 19 (0,1 mmol)
 140 mg Kaliumcarbonat (1,01 mmol)
 2 ml abs. Methanol

Substanzen	20 m PPG, 50°C	157 m Marlophen, 60°C
Dimethylcarbonat	309	1554
<u>31</u>	592	1797
<u>32</u>	918	2205
<u>34</u>	952	2236
<u>30</u>	1033*	2326
<u>33</u>	1033*	2357

* nicht grundliniengetrennt

Das analytische GC zeigte keine weiteren Produkte an.

7.6. Vergleichssubstanzen

7.6.1. 2-Methylpropenylidencyclopropan (31)

Die Darstellung erfolgte analog 7.3.2.2.

Ansatz:

40,0 g 3-Brompropyltriphenylphosphoniumbromid (86,2 mmol)
6,8 g Natriumamid (Degussa) (174,8 mmol)
5,0 g frisch destilliertes Methacrolein (71,3 mmol)

Nach Kurzwegdestillation erhielt man 15 ml Etherlösung, die nach analytischer GC-Untersuchung 35% 31 enthielt. Neben Spuren von Methacrolein wurde nur Benzol angezeigt. Die Isolierung des Produkts erfolgte mit präp. GC (0,5 m Fraktonitril III, Raumtemperatur, $t_R(\text{31}) = 16,5 \text{ min}$, $t_R(\text{Benzol}) = 12,5 \text{ min}$), wobei eine Reinheit von 99,6% erreicht wurde.

IR(CC1₄): 3090, 3060, 2985, 2960, 2930, 1625, 1460, 1440,
1425, 1415, 1400, 1380, 1340, 1320, 1295, 1080,
1025, 960, 940, 880 cm⁻¹

¹H-NMR: (d₆-Benzol) 80 MHz

$\delta = 6,67$; 1 H; stark aufgespaltenes Quintett $J = 1,9 \text{ Hz}$

$\delta = 5,08$; 2 H; Multipllett

$\delta = 2,03$; 3 H; aufgespaltenes Singulett

$\delta = 1,0$; 4 H; Multipllett

Elementaranalyse: C₇H₁₀ (94,16)

Ber.: C 89,29 H 10,71

Gef.: C 89,15 H 10,68

7.6.2. Synthese von 5-Methoxy-5-methylspirohexan (32)

7.6.2.1. 3-Methoxy-3-methylcyclobutanon (47)

Die Darstellung erfolgte, analog 7.3.5.1., durch Erhitzen von 25 ml 2-Methoxypropen und 10 ml Keten.

Ausbeute: 4 g Rohprodukt

Reinheit: 83% (Rest: 4-Methoxy-4-penten-2-on 11%; Diketen 6%)

Zur Charakterisierung trennte man mittels präp. GC (1,5 m Carbowax, 100°C, t_R (4-Methoxy-4-penten-2-on) = 22 min, t_R (47) = 26 min, t_R (Diketen) = 37,5 min) eine kleine Menge ab, wobei eine Reinheit von 99,8% erreicht wurde.

IR(CDC1₃): 2980, 2940, 2840, 1790, 1270, 1245, 1210, 1185, 1140, 1065 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDC1₃) 80 MHz

δ = 3,3; 3 H; Singulett

δ = 2,75-3,3; 4 H; AA'BB'

δ = 1,55; 3 H; Singulett

Elementaranalyse: C₆H₁₀O₂ (114,15)

Ber.: C 63,14 H 8,83

Gef.: C 63,08 H 8,77

4-Methoxy-4-penten-2-on ⁹⁶⁾ ?

¹H-NMR: (CDC1₃) 80 MHz

δ = 4,10; 1 H; Dublett J = 2 Hz

δ = 4,05; 1 H; Dublett J = 2 Hz

δ = 3,58; 3 H; Singulett

δ = 3,17; 2 H; Singulett

δ = 2,20; 3 H; Singulett

Die Bildung von 4-Methoxy-4-penten-2-on kann nach einem ionischen Mechanismus gemäß Lit.⁹⁵⁾ erfolgt sein.

7.6.2.2. 3-Methoxy-3-methyl-1-methylencyclobutan (48)

Die Darstellung erfolgte mit einer Wittig-Reaktion analog
7.3.5.3.

Ansatz:

14,4 g Methyltriphenylphosphoniumbromid (40,3 mmol)

1,56 g Natriumamid (40,0 mmol)

2,0 g 3-Methoxy-3-methylcyclobutanon (47) (17,5 mmol)

AGC: 20 m PPG, 70°C, $t_R(\text{Benzol}) = 200 \text{ s}$; $t_R(\text{48}) = 275 \text{ s}$,
93,4%; $t_R(\text{unbekanntes Produkt}) = 370 \text{ s}$, 6,6%

Die Isolierung des Produkts erfolgte mittels präp. GC (1,5 m
OV 101, 65°C, $t_R(\text{48}) = 10 \text{ min}$), wobei eine Reinheit von 99,7%
erreicht wurde.

Ausbeute: 0,7 g (36% d.Th.) nach GC-Trennung

IR(CDCl₃): 3080, 2970, 2920, 2840, 1685, 1450, 1415, 1380,
1270, 1245, 1150, 1130, 1085, 1065, 875 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

$\delta = 4,87$; 2 H; weiter aufgespaltenes Quintett J = 2 Hz

$\delta = 3,20$; 3 H; Singulett

$\delta = 2,3-3,0$; 4 H; AA'BB' Signale bei tieferem Feld schlechter
aufgelöst

$\delta = 1,35$; 3 H; aufgespaltenes Singulett

Elementaranalyse: C₇H₁₂O (112,17)

Ber.: C 74,95 H 10,78

Gef.: C 75,06 H 10,64

7.6.2.3. 5-Methoxy-5-methylspirohexan (32)

Die Cyclopropanierung von 48 erfolgte mit gasförmigem Diazomethan analog 7.3.3.3.

Ansatz:

0,65 g 48 (5,8 mmol)

1,5 g Kupfer(I)bromid

62,0 g N-Nitroso-N-methyl-p-toluolsulfonsäureamid

Nach analytischer GC-Untersuchung war 32 mit 23% relativ zum Ausgangsolefin 48 das einzige Produkt (20 m PPG, 70°C, $t_R(\underline{32}) = 366$ s, 23%; $t_R(\underline{48}) = 261$ s, 77%).

Die Abtrennung erfolgte mittels präp. GC (1,5 m OV 101, 65°C, $t_R(\underline{48}) = 5,5$ min; $t_R(\underline{32}) = 10$ min), wobei eine Reinheit von 99,9% erreicht wurde.

IR(CDCl₃): 3080, 3010, 2970, 2930, 2840, 1550, 1430, 1250,
1160, 1065, 1010 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 3,20; 3 H; Singulett

δ = 2,40; 1,76; 4 H; A₂B₂

δ = 1,46; 3 H; aufgespaltenes Singulett

δ = 0,43; 4 H; Singulett

Elementaranalyse: C₈H₁₄O (126,20)

Ber.: C 76,14 H 11,18

Gef.: C 76,01 H 11,14

7.6.3. Synthese von 1-Methoxy-1-(2-methyl-2-propen-1-yl)-
cyclopropan (33)

7.6.3.1. 2-Methoxy-4-methyl-1,4-pentadien (41) ⁴²⁾

Die Darstellung erfolgte analog 7.3.3.1.

Ansatz:

5 g Methylvinylether (86 mmol)

54 ml t-Butyllithium-Lösung (1,6M in n-Pentan) (86 mmol)

13,5 g Methallylbromid ³⁵⁾ (0,1 mol)

Eine analytische GC-Untersuchung zeigte Methallylbromid, 1-Brom-1-methoxyethen (s. 7.3.3.1.) und 41 im Verhältnis 1 : 1 : 3 (20 m PPG, 70°C, t_R (Methallylbromid) = 411 s, t_R (1-Brom-1-methoxyethen) = 469 s, t_R (41) = 542 s).

Die Abtrennung erfolgte mittels präp. GC (2,5 m Carbowax + KOH, 60°C, t_R (41) = 7,5 min).

Ausbeute: 3,1 g (32% bezogen auf Methylvinylether)

Reinheit: 96% (Rest THF)

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 4,80; 2 H; aufgespaltenes Singulett

δ = 3,95; 2 H; Singulett

δ = 3,55; 3 H; Singulett

δ = 2,82; 2 H; Singulett

δ = 1,75; 3 H; aufgespaltenes Singulett

7.6.3.2. 1-Methoxy-1-(2-methyl-2-propen-1-yl)cyclopropan (33)

Die Cyclopropanierung von 41 erfolgte analog 7.3.3.3. mit gasförmigem Diazomethan.

Ansatz:

0,85 g 41 (7,6 mmol)

2,0 g Kupfer(I)bromid

62,0 g N-Nitroso-N-methyl-p-toluolsulfonsäureamid

Eine analytische GC-Untersuchung (20 m PPG, 70°C) ergab:

$t_R(\underline{41}) = 546 \text{ s}, 76,7\%$

$t_R(\text{unbekannte Produkte}) = 668 \text{ s}, 834 \text{ s}, 849 \text{ s}, 922 \text{ s}, 987 \text{ s}$
 $1133 \text{ s}, \Sigma = 10,5\%$

$t_R(\underline{33}) = 1020 \text{ s}, 12,7\%$

33 wurde mittels präp. GC isoliert (2,5 m Carbowax + KOH, 60°C, $t_R(\underline{33}) = 11 \text{ min}$), wobei eine Reinheit von 99,2% erzielt wurde.

IR(CDCl₃): 3080, 3010, 2980, 2940, 2870, 2830, 1620, 1445,
1430, 1405, 1155, 1110, 1080, 1015 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

$\delta = 4,84; 2 \text{ H}; \text{aufgespaltenes Singulett}$

$\delta = 3,28; 3 \text{ H}; \text{Singulett}$

$\delta = 2,30; 2 \text{ H}; \text{Singulett}$

$\delta = 1,86; 3 \text{ H}; \text{aufgespaltenes Singulett}$

$\delta = 0,80; 0,46; 4 \text{ H}; \text{AA'BB'}$

Elementaranalyse: C₈H₁₄O (126,20)

Ber.: C 76,14 H 11,18

Gef.: C 76,14 H 11,13

7.6.4. (1-Methoxy-2-methyl-2-propen-1-yl)cyclopropan (34) ³⁶⁾

Die Darstellung erfolgte analog 5.2.

Ansatz:

1 g α -(Propen-2-yl)cyclopropanmethanol ³⁶⁾ (8,9 mmol)
0,54 g Natriumhydrid (55-60%ig in Mineralöl)
5 ml Methyljodid (80,3 mmol)

Die Isolierung von 34 mittels präp. GC (4,5 m Marlophen, 140°C, t_R = 35 min) ergab eine Reinheit von 99,6%.

Ausbeute: 0,6 g (53,4% d.Th.)

IR(Film): 3060, 2990, 2960, 2910, 2805, 1645, 1450, 1370,
1195, 1160, 1085, 1020, 990, 970, 940, 895,
870, 830 cm^{-1}

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 4,73; 2 H; aufgespaltenes Singulett
 δ = 3,10; 3 H; Singulett
 δ = 2,83; 1 H; Dublett J = 7 Hz
 δ = 1,67; 3 H; aufgespaltenes Singulett
 δ = 0,17-1,13; 5 H; komplex

Elementaranalyse: C₈H₁₄O (126,20)

Ber.: C 76,14 H 11,18

Gef.: C 76,30 H 11,04

8. Synthesen und Reaktionen zu 3.3.

8.1. Synthese von N-Nitroso-N-(1-propylcyclopropyl)-carbamidsäuremethylester (57)

8.1.1. 1-Propylcyclopropan-carbonsäure (53)

2,5 g 1-(2-Propen-1-yl)cyclopropan-carbonsäure (20) (20,0 mmol) wurden 2 h in 40 ml abs. Ether mit 0,2 g Palladium auf Aktivkohle (5%) unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Man filtrierte vom Katalysator ab und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer.

Ausbeute: 2,55 g (99,5% d.Th.)

Nach Verestern mit Diazomethan zeigte eine AGC-Analyse folgendes Bild (44 m OV 101, 100°C):

t_R (min)	Substanzen	rel. %
12,8	2-Ethylpentancarbonsäuremethylester	5,8*
14,7	1-Propylcyclopropan-carbonsäuremethylester (<u>55</u>)	88,1
16,6	unbekanntes Produkt	1,8
16,9	— " —	4,3

Zur Reinigung der Säure 53 wurde quantitativ mit Diazomethan verestert und 55 mittels präp. GC (2 m Carbowax, 90°C, t_R (55) = 22,5 min, t_R (2-Ethylpentancarbonsäuremethylester) = 13,5 min, t_R (unbekannte Produkte) = 30 min) getrennt.

Ausbeute: 2,3 g (81,3% d.Th.) 1-Propylcyclopropan-carbonsäuremethylester (55)

Reinheit: 99,8%

* Durch authentische Probe nachgewiesen.

55 wurde anschließend mit 10 ml 50%igem wäßrigem Methanol und 4 g Kaliumhydroxid (71 mmol) 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Ansäuern und Ausethern erhielt man 1,6 g reine 1-Propylcyclopropancarbonsäure (53).

Ausbeute nach Verseifung: 77%

1-Propylcyclopropancarbonsäuremethylester (55)

IR(Film): 3090, 3010, 2960, 2880, 1725, 1440, 1355, 1300, 1275,
1235, 1200, 1165, 1090, 1030, 975, 895, 760 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 3,65; 3 H; Singulett

δ = 1,50; 4 H; komplex

δ = 1,20; 0,70; 4 H; AA'BB'

δ = 0,90; 3 H; komplex

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142,20)

Ber.: C 67,57 H 9,92

Gef.: C 67,41 H 9,79

1-Propylcyclopropancarbonsäure (53)

IR(Film): 3360-2200, 3090, 3020, 2990, 2940, 2880, 1680, 1450,
1425, 1340, 1300, 1245, 1200, 1075, 1030, 980, 950,
920 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 11,0; 1 H; breites Signal

δ = 1,50; 4 H; komplex

δ = 1,28; 0,76; 4 H; AA'BB' überlappt teilweise mit Signal
bei 1,0 ppm

δ = 1,00; 3 H; komplex

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (128,17)

Ber.: C 65,60 H 9,44

Gef.: C 65,59 H 9,38

8.1.2. N-(1-Propylcyclopropyl)carbamidsäuremethylester (56)

Der Curtius-Abbau von 53 erfolgte wie unter 7.1.2.

Ansatz:

1,5 g 1-Propylcyclopropan-carbonsäure (53) (11,7 mmol)

1,4 g Triethylamin (13,8 mmol)

1,7 g Chlorameisensäureethylester (15,7 mmol)

1,2 g Natriumazid (18,5 mmol)

10 ml Methanol

Ausbeute: 1,2 g (65% d.Th.)

Smp.: 48°C (nach Kurzwegdestillation)

Reinheit: 99,7% nach Kurzwegdestillation

IR(Film): 3310, 3080, 3005, 2950, 2930, 2870, 1700, 1520,
1460, 1420, 1355, 1310, 1250, 1195, 1105, 1080,
1020, 915, 900, 880, 780 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 5,10; 1 H; breites Signal (-NH)

δ = 3,60; 3 H; Singulett

δ = 1,45; 4 H; komplex

δ = 0,80; 3 H; komplex

δ = 0,65; 0,55; 4 H; AA'BB'

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (157,21)

Ber.: C 61,12 H 9,62 N 8,91

Gef.: C 61,10 H 9,64 N 8,82

8.1.3. N-Nitroso-N-(1-propylcyclopropyl)carbamidsäure-methylester (57)

Die Nitrosierung erfolgte nach Angaben unter 7.1.3.

Ansatz:

1,0 g 56 (6,4 mmol)

1,0 g wasserfreies Natriumacetat (12,2 mmol)

0,5 ml N_2O_4 (8,1 mmol)

Reaktionsdauer: 3 h bei 0°C

Rohausbeute: 1,1 g (92,3% d.Th.)

Die Reinigung erfolgte wie unter 10.1.7. (Kieselgelsäule: 1,5 x 20 cm Si 60): Ausbeute: 0,8 g gelbes Öl (67% d. Th.)

IR(Film): 3080, 3005, 2970, 2950, 1745, 1515, 1440, 1380,
1345, 1265, 1220, 1195, 1110, 1065, 1040, 950,
910, 885, 840, 795, 765, 700 cm^{-1}

8.2. Desaminierung von 57

Die Desaminierung wurde analog 7.2. durchgeführt.

Ansatz:

30 mg 57 (0,16 mmol)

235 mg Kaliumcarbonat (1,7 mmol)

3 ml abs. Methanol

Die Reaktionsdauer wurde von 1-12 h variiert, wobei keine signifikante Änderung der Produktzusammensetzung erfolgte.

Substanzen	128m PPG 60°C t_R (s)	150m PPG 100°C t_R (min)	157m Marlo- phen, 50°C t_R (s)	44m OV 101 70°C t_R (min)
<u>59</u>	992	21,0	1266	6,8
Dimethylcarbonat	1153	23,2	nicht integriert	
<u>60</u>	1497	28,2	1827	11,7
<u>58</u>	1634	29,6	} 2021 *	} 12,1 *
<u>61</u>	1649	30,1		

* nicht getrennt

Mit 63 als Standard wurde für 60 eine Absolutausbeute von ca. 3% bestimmt.

Im Bereich der Methylether tauchten noch zwei Peaks auf, Σ ca. 0,2%.

8.3. Vergleichssubstanzen

8.3.1. Propylidencyclopropan (59)

Die Synthese erfolgte wie unter 7.3.2.2. angegeben.

Ansatz:

49,0 g 35 (105,5 mmol)

8,2 g Natriumamid (210,2 mmol)

6,0 g Propionaldehyd (103,3 mmol) in 250 ml abs. Ether

Nach Aufarbeitung zeigte ein analytisches GC (128 m PPG, 60°C) nur 59 (t_R = 942 s) und Benzol (t_R = 1045 s) an. Propionaldehyd wurde nicht mehr nachgewiesen. 59 wurde mittels PGC (5 m CW + KOH, Raumtemperatur, t_R = 7,5min) isoliert.

IR(C_6D_6): 3090, 3040, 2960, 2930, 2870, 1640, 1455, 1405,
1370, 1290, 1125, 1090, 1055, 995, 960, 930,
905, 730 cm^{-1}

1H -NMR: (C_6D_6) 400 MHz

δ = 5,87; 1 H; Triplett von Quintetts J = 6,5 und 2 Hz

δ = 2,22; 2 H; weiter aufgespaltenes Dublett von Quartetts
J = 6,5 und 7,7 Hz

δ = 1,04; 3 H; Triplett J = 7,7 Hz

δ = 0,92; 4 H; aufgespaltenes Singulett

Elementaranalyse: C_6H_{10} (82,15)

Ber.: C 87,73 H 12,27

Gef.: C 87,81 H 12,35

8.3.2. Synthese von 1-Methoxy-1-propylcyclopropan (60)

8.3.2.1. 2-Methoxy-1-penten (69) ⁵⁸⁾

20 g Methylpropylketon (68) (0,23 mol) und 25 g Trimethylorthoformiat (0,24 mol) wurden zusammen mit einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure in 60 ml abs. Methanol über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Anschließend destillierte man. Die über 88°C siedende Fraktion wurde dreimal mit 50 ml ca. 0,05N Kalilauge gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Man filtrierte vom Trockenmittel ab und destillierte nach Zugabe einiger Stücke Natrium fein.

Rohausbeute: 9 g (39% d.Th.)

Sdp.: 90-95°C

Lit.: ⁵⁸⁾ 93-95°C

Eine analytische GC-Untersuchung (157 m Marlophen, 50°C) ergab, daß 40% 69 ($t_R = 1099$ s) neben 45% 2-Methoxy-2-penten (70) (cis/trans ?) ($t_R = 1220$ s) und 15% 2,2-Dimethoxypentan ($t_R = 1891$ s) vorlagen.

Die Abtrennung erfolgte mittels präp. GC (3 m CW + KOH, 50°C, $t_R(69) = 8,5$ min; $t_R(70) = 13,5$ min; $t_R(2,2\text{-Dimethoxypentan}) = 20,0$ min), wobei eine Reinheit von 97,0% erreicht wurde.

2-Methoxy-1-penten (69)

IR(CDC1₃): 3110, 2960, 2900, 2870, 2840, 1645, 1600, 1435, 1345, 1305, 1270, 1220, 1195, 1150, 1100, 1045 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDC1₃) 60 MHz

δ = 3,8; 2 H; Singulett

δ = 3,5; 3 H; Singulett

δ = 2,1; 2 H; aufgespaltenes Triplett J = 7 Hz

δ = 1,5; 2 H; Multiplett

δ = 0,9; 3 H; aufgespaltenes Triplett J = 6 Hz

2-Methoxy-2-penten (70)

¹H-NMR: (CCl₄) 60 MHz

δ = 4,3 (1 H) aufgesp. Triplett J = 7 Hz; 3,5 (3 H) Singulett; 2,0 (2 H) Multiplett; 1,8 (3 H) Singulett; 0,9 (3 H) aufgesp. Triplett J = 7,5 Hz

2,2-Dimethoxypentan

¹H-NMR: (CCl₄) 60 MHz

δ = 3,2 (6 H) Singulett; 1,5 (4 H) komplex; 1,3 (3 H) Singulett; 1,0 (3 H) komplex

8.3.2.2. 1-Methoxy-1-propylcyclopropan (60)

0,40 g 69 (4,0 mmol), 1,072 g Methylenjodid (4,0 mmol), 0,264 g frisch hergestelltes Zink-Kupfer-Paar ⁹⁷⁾ und 0,36 g abs. Dimethoxyethan (4,0 mmol) wurden mit 1 ml abs. Ether 4 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit 8 ml abs. Ether verdünnt und weitere 20 h refluxiert. Man filtrierte von den Salzen ab, wusch zweimal mit 15 ml Ammoniumchlorid-Lösung, einmal mit Natriumcarbonat-Lösung, einmal mit Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach Einengen an einer 30 cm Vigreux-Kolonnen trennte man mittels präp. GC (6 m CW + KOH, 60°C, t_R (69) = 35 min), wobei eine Reinheit von 99,9% erreicht wurde.

Ausbeute: 0,25 g (55% d.Th.)

IR(C₆D₆): 3070, 2970, 2920, 2910, 1460, 1430, 1410, 1375, 1300, 1260, 1210, 1060, 1005, 950, 895 cm⁻¹

¹H-NMR: (C₆D₆) 400 MHz

δ = 3,04; 3 H; Singulett

δ = 1,52; 2 H; aufgespaltenes Sextett J = 7,5 Hz

δ = 1,34; 2 H; Triplett J = 7,5 Hz

δ = 0,94; 3 H; Triplett J = 7,5 Hz

δ = 0,76; 0,2; 4 H; AA'BB'

Elementaranalyse: C₇H₁₄O (114,19)

Ber.: C 73,63 H 12,36

Gef.: C 73,56 H 12,41

8.3.3. Synthese von 2-Methoxymethyl-1-penten (58)

8.3.3.1. 2-Methylen-1-pentanol (67) ³⁷⁾

Die Darstellung erfolgte analog 5.1.

Ansatz:

25 g 1-Brompropan (0,2 mol)

5 g Magnesium (0,2 mol)

5 g Propargylalkohol (36) (0,09 mol)

2 g Kupfer(I)jodid (0,01 mol)

Ausbeute: 5 g (56% d.Th.)

Reinheit: 89%

Sdp.: 148-151°C/760 Torr Lit.: ³⁷⁾ 78°C/25 Torr

IR(Film): 3270, 3070, 2920, 2860, 1645, 1450, 1375, 1230,
1085, 1025, 975, 895 cm^{-1}

¹H-NMR: (CDCl_3) 60 MHz

δ = 5,0; 1 H; aufgesp. Singulett

δ = 4,8; 1 H; aufgesp. Singulett

δ = 4,0; 2 H; breites Singulett

δ = 2,4; 1 H; aufgesp. Singulett (O-H)

δ = 2,1; 2 H; breites Triplett J = 8 Hz

δ = 1,4; 2 H; aufgesp. Triplett von Quartetts
J = 8 und 6 Hz

δ = 0,9; 3 H; aufgesp. Triplett J = 6 Hz

8.3.3.2. 2-Methoxymethyl-1-penten (58)

Die Darstellung erfolgte wie unter 5.2.

Ansatz:

1 g 67 (10,0 mmol)
0,5 g Natriumhydrid (55-60%ig in Mineralöl)
5 ml Methyljodid (80,3 mmol)
10 ml abs. Ether

Das Produkt wurde mittels präp. GC (2,5 m PPG, 70°C, t_R = 20 min) in 100%iger Reinheit isoliert.

Ausbeute: 0,95 g (83% d.Th.) nach GC-Trennung

IR(CCl₄): 3070, 2930, 2870, 2810, 1645, 1445, 1375, 1350,
1275, 1185, 1155, 1095, 955, 900 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 60 MHz

δ = 5,0; 1 H; aufgesp. Singulett
δ = 4,9; 1 H; aufgesp. Singulett
δ = 3,9; 2 H; Singulett
δ = 3,3; 3 H; Singulett
δ = 2,1; 2 H; weiter aufgesp. Triplett J = 7 Hz
δ = 1,6; 2 H; weiter aufgesp. Triplett von Quartetts
J = 7 und 6 Hz
δ = 1,0; 3 H; aufgesp. Triplett J = 6 Hz

Elementaranalyse: C₇H₁₄O (114,19)

Ber.: C 73,63 H 12,36

Gef.: C 73,63 H 12,44

8.3.4. Synthese von (1-Methoxyprop-1-yl)cyclopropan (61)

8.3.4.1. α -Ethylcyclopropanmethanol (71) ⁶¹⁾

In eine aus 2,5 g Cyclopropylbromid ⁶⁰⁾ (20,7 mmol) und 0,15 g Lithiumgranulat (21,6 mmol) bei 0°C in 20 ml abs. Ether unter Stickstoffatmosphäre hergestellte Cyclopropyl-lithium-Lösung ⁵⁹⁾ tropfte man langsam 2,0 g Propionaldehyd (34,4 mmol) und erhitze anschließend 1 h unter Rückfluß. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung wurde auf Eis gegossen. Nach Abtrennen der organischen Phase extrahierte man noch dreimal mit 20 ml Ether und trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat. Fraktionierte Destillation lieferte den Alkohol 71.

Ausbeute: 1,8 g (87% d.Th. bezogen auf Cyclopropylbromid)

Reinheit: 92%

Sdp.: 50-53°C/12 Torr

Lit.: ⁶¹⁾ 41,5°C/10 Torr

Zur Spektroskopie wurde ein Teil präparativ abgetrennt (3 m Carbowax + KOH, 120°C, $t_R = 11,5$ min).

IR(Film): 3300, 3075, 2995, 2960, 2910, 2870, 1455, 1415,
1375, 1340, 1300, 1275, 1245, 1170, 1095, 1070,
1040, 1015, 965, 915, 875, 850, 820 cm^{-1}

¹H-NMR: (CDCl_3) 80 MHz

$\delta = 2,80$; 1 H; Dublett von Triplets $J = 8$ und 6 Hz

$\delta = 1,65$; 3 H; Multiplett, zusammen mit (OH)-Signal

$\delta = 1,00$; 3 H; aufgesp. Triplett $J = 7$ Hz

$\delta = 0,1-0,8$; 5 H; komplex

8.3.4.2. (1-Methoxyprop-1-yl)cyclopropan (61)

Die Veretherung von 71 erfolgte analog 5.2.

Ansatz:

0,46 g 71 (4,6 mmol)

0,25 g Natriumhydrid (55-60%ig in Mineralöl)

2,5 ml Methyljodid (40 mmol)

10 ml abs. Ether

Die Isolierung von 61 erfolgte mittels präp. GC (3 m CW + KOH, 50°C, t_R = 20 min).

Ausbeute: 0,4 g (76% d.Th.) nach GC-Trennung

Reinheit: 99,6%

IR(CCl_4): 3070, 2990, 2950, 2915, 2870, 2810, 1450, 1390,
1375, 1350, 1315, 1195, 1170, 1070, 1045, 1015,
940, 900 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 3,38; 3 H; Singulett

δ = 2,42; 1 H; Dublett von Triplets J = 8 und 6 Hz

δ = 1,63; 2 H; Multiplett

δ = 0,95; 3 H; aufgesp. Triplett J = 7 Hz

δ = 0,0-0,85; 5 H; komplex

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ (114,19)

Ber.: C 73,63 H 12,36

Gef.: C 73,64 H 12,23

8.3.5. Synthese von 1-Ethyl-1-methoxycyclobutan (63)

8.3.5.1. 1-Ethylcyclobutanol (66)⁵⁷⁾

In eine Grignard-Verbindung aus 4,7 g Ethylbromid (43,1 mmol) und 1,5 g Magnesium (61,7 mmol) in 20 ml abs. Ether tropfte man 0,5 g Cyclobutanon (7,2 mmol) in 4 ml abs. Ether. Nach 1 h unter Rückfluß wurde die abgekühlte Reaktionslösung auf Eis gegossen, mit Ammoniumchlorid-Lösung bis zum Klarpunkt der Phasen versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase extrahierte man noch zweimal mit 10 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat und engte an einer 30 cm Vigreux-Kolonne ein. Zur Reingewinnung von 66 wurde mittels präp. GC (6 m Carbowax + KOH, 110°C, t_R = 27,5 min) getrennt.

Ausbeute: 0,59 g (82% d.Th.)

Reinheit: 99,3%

IR(Film): 3340, 2960, 2930, 2880, 2850, 1460, 1420, 1380,
1300, 1285, 1245, 1220, 1175, 1155, 1110, 1025,
975, 955, 895, 845 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 1,30-2,20; 9 H; komplex

δ = 0,93; 3 H; aufgesp. Triplett J = 7 Hz

8.3.5.2. 1-Ethyl-1-methoxycyclobutan (63)

Arbeitsanleitung siehe 5.2.

Ansatz:

0,5 g 66 (5,0 mmol)
0,26 g Natriumhydrid (55-60%ig in Mineralöl)
3,0 ml Methyljodid (48,0 mmol)
10 ml abs. Ether

63 wurde mittels präp. GC (6 m Carbowax + KOH, 100°C, t_R = 12,5 min) isoliert, wobei man eine Reinheit von 99,9% erreichte. Ausbeute: 0,42 g (74% d.Th. nach präp. GC-Trennung)

IR(CC1₄): 2970, 2940, 2880, 2830, 1460, 1435, 1380, 1300,
1270, 1250, 1205, 1180, 1115, 1075, 1010, 935 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃) 80 MHz

δ = 3,10; 3 H; Singulett

δ = 1,30-2,25; 8 H; komplex

δ = 0,95; 3 H; Triplett mit Feinaufspaltung J = 7 Hz

Elementaranalyse: C₇H₁₄O (114,19)

Ber.: C 73,63 H 12,36

Gef.: C 73,72 H 12,41

8.3.6. Synthese von Cyclopropylethylketontosylhydrazon (62)

8.3.6.1. Cyclopropylethylketon (64) ⁵⁶⁾

Eine aus 1,56 g Lithium (224,8 mmol) und 12,3 g Ethylbromid (112,9 mmol) in 50 ml abs. Ether hergestellte Lösung von Ethyllithium wurde langsam unter Stickstoff in eine Lösung

von 5 g Cyclopropancarbonsäure (21) (58,1 mmol) in 25 ml abs. Ether getropft. Nach beendeter Zugabe erhitzte man noch 1 h unter Rückfluß, goß die abgekühlte Reaktionsmischung auf Eis, setzte der wäßrigen Phase etwas Ammoniumchlorid-Lösung zu und trennte die organische Phase ab. Nach zweimaligem Ausethern der wäßrigen Phase mit je 20 ml Ether wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde fraktioniert.

Ausbeute: 2,3 g (40% d.Th.)

Reinheit: 70,5%

Sdp.: 128-138°C/760 Torr Lit.:⁵⁶⁾ 128°C/760 Torr

IR(Film): 1685 cm^{-1} C=O, Lit.:⁵⁶⁾ 1710 cm^{-1}

8.3.6.2. Cyclopropylethylketontosylhydrazon (62)

1,5 g Tosylhydrazid (8,0 mmol) wurden in 10 ml Methanol gelöst und 1 g des rohen Ketons 64 (ca. 7 mmol) zugegeben. Man setzte fünf Tropfen mit HCl gesättigtes Methanol zu und erhitzte 2 h unter Rückfluß. Anschließend fällte man das Tosylhydrazon durch Zugabe von Wasser und kristallisierte zweimal aus Wasser/Methanol um.

Ausbeute: 1,5 g (80% d.Th.)

Smp.: 98°C (Zersetzung)

IR(KBr): 3220, 3090, 3070, 3020, 2980, 2940, 2880, 1625, 1600, 1495, 1450, 1405, 1340, 1310, 1290, 1215, 1190, 1165, 1090, 1050, 1030, 1005, 980, 925, 875, 815, 750, 675 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 60 MHz

δ = 7,8; 7,3; 4 H; AA'BB'

δ = 2,5; 3 H; Singulett

δ = 2,0; 2 H; Quartett mit Feinaufspaltung J = 8 Hz

δ = 0,5-1,7; 8 H; komplex

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (266,36)

Ber.: C 58,62 H 6,81 N 10,52

Gef.: C 58,41 H 7,17 N 10,34

8.3.6.3. Photolyse von 62

0,4 g Hydrazon 62 (1,5 mmol) wurden in 50 ml 0,04N Natrium-methanolat/Methanol-Lösung gelöst und 2 h im Duran-Ringgefäß mit einer gekühlten Quarzlampe TQ 150 (150 Watt, Quarzlampengesellschaft Hanau) belichtet (Stickstoffentwicklung: 32 ml). Anschließend goß man auf 200 ml Wasser, sättigte mit Kochsalz und extrahierte dreimal mit 5 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen wurden über Calciumchlorid getrocknet und gaschromatographisch untersucht.

AGC: 140 m PPG, 60°C

t_R (min)	Substanzen	rel. %
26,8	X_1^*	6,1
28,4	X_2^*	2,7
29,2	X_3^*	2,6
62,0	(1-Methoxyprop-1-yl)cyclopropan (<u>61</u>)	88,6

* nicht näher untersuchte Kohlenwasserstoffe, jedoch kein 59.

9. Synthesen und Reaktionen zu 3.4.

9.1. Synthese von N-Nitroso-N-(1-(3-hydroxyprop-1-yl)-cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (72)

9.1.1. N-(1-(3-Hydroxyprop-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (73)

5,0 g Carbat 23 (32,2 mmol) wurden in 10 ml abs. Ether unter Stickstoffatmosphäre 5 min mit 6 ml einer ca. 2M Boranlösung ⁹⁸⁾ in Tetrahydrofuran unter Eiskühlung gerührt. Anschließend gab man vorsichtig 20 ml 3N Natronlauge und 16 ml 30%ige H₂O₂-Lösung zu. Es wurde noch 15 min bei Raumtemperatur gerührt, dann sättigte man die wäßrige Phase mit Kochsalz und extrahierte viermal mit 20 ml Ether. Die Etherphasen wurden mit konz. Ammoniumeisen(II)sulfat-Lösung peroxidfrei gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das zurückbleibende farblose Öl kristallisierte nach HPLC-Reinigung (Säule Si 60 5 µm, Durchfluß: 2 ml/min, Laufmittel: Ether, t_R = 11,5 min) langsam aus.

Ausbeute: 5,3 g (95% d.Th.)

Smp.: 51-52°C (nach HPLC-Trennung)

IR(KBr): 3400, 3090, 3020, 2950, 2880, 2860, 2770, 2730,
1690, 1515, 1450, 1420, 1370, 1325, 1250, 1200,
1160, 1090, 1055, 965, 915, 870, 780, 715 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 5,15; 1 H; breites Signal (-NH)

δ = 3,60; 5 H; Singulett von -OCH₃ und Triplett von -CH₂OH
fallen zusammen

δ = 1,95; 1 H; breites Signal (-OH)

δ = 1,60; 4 H; komplex

δ = 0,75; 0,62; 4 H; AA'BB'

Elementaranalyse: $C_8H_{15}NO_3$ (173,21)

Ber.: C 55,47 H 8,73 N 8,09

Gef.: C 55,52 H 8,69 N 8,07

9.1.2. N-Nitroso-N-(1-(3-hydroxyprop-1-yl)cyclopropyl)-
carbamidsäuremethylester (72)

Die Nitrosierung von 73 erfolgte analog 7.1.3.

Vorversuche ergaben, daß eine N-Nitrosierung erst nach vollständiger O-Nitrosierung eintrat.

Ansatz:

5,0 g 73 (28,9 mmol)

3,7 ml N_2O_4 (58,3 mmol)

7,6 g wasserfreies Natriumacetat (92,7 mmol)

100 ml abs. Ether

Reaktionsdauer: 4 h bei 0°C

Die selektive Spaltung der Nitrit-Funktion gelang teilweise durch 24stündiges Rühren in einer mit Wasser gesättigten etherischen Phase. Die Abtrennung von 72 erfolgte mittels HPLC (Säule: Si 60, 5 μ m, Durchfluß: 2ml/min, Laufmittel: Ether; $t_R(\underline{74}) = 5,5$ min, $t_R(\underline{72}) = 8$ min).

Nitrosocarbamat 72

IR(CCl_4): 3630, 3450, 3090, 3010, 2960, 2880, 1750, 1500,
1445, 1350, 1265, 1230, 1200, 1125, 1065, 1045,
955, 930, 915 cm^{-1}

1H -NMR: (CCl_4 , TMS extern) 60 MHz

$\delta = 3,9$; 3 H; Singulett

$\delta = 3,4$; 2 H; Triplett mit Feinaufspaltung J = 5 Hz

$\delta = 2,8$; 1 H; breites Signal (-OH)

$\delta = 1,3$; 4 H; komplex

$\delta = 0,8$; 0,6; 4 H; AA'BB'

Nitrosnitrit 74

IR(Film): 3090, 2970, 2950, 2880, 1750, 1645, 1490, 1450,
1385, 1355, 1305, 1290, 1130, 1075, 1050, 955,
915 cm^{-1}

^1H -NMR: (CDCl_3) 60 MHz

δ = 4,7 (2 H) Triplett mit Feinaufspaltung $J = 5 \text{ Hz}$;
4,0 (3 H) Singulett; 1,7 (4 H) komplex; 1,0 , 0,8 (4 H)
AA'BB'

9.2. Desaminierung von 72

Die Zersetzung von 72 erfolgte analog 7.2.

Ansatz:

20 mg 72 (0,1 mmol)

140 mg Kaliumcarbonat (1,01 mmol)

2 ml abs. Methanol

Reaktionszeit: 1 - 24 h ohne signifikante Änderung der Produktzusammensetzung

Die gaschromatographische Analyse erfolgte direkt aus der Methanol-Lösung. Die Säulen a und b wurden jeweils mit dem angegebenen Temperaturprogramm betrieben. Da so die genauesten Analysenergebnisse erhalten wurden, bestimmte man aus diesen Gaschromatogrammen die relative Ausbeute der Produkte.

a: 46,5 m TCEP: 17 min 75°C , Rate $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Endtemperatur: 120°C

b: 156 m Marlophen: 25 min 70°C , Rate $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Endtemperatur: 120°C

Substanz	a	b	150m PPG 80°C	44m OV 101 100°C	26m PPG 100°C	90m CW 100°C
	t _R (s)	t _R (s)	t _R (min)	t _R (min)	t _R (min)	t _R (s)
Dimethyl- carbonat	-	-	27,3	-	4,2	-
<u>78</u>	630	1326	40,0	6,4	6,1	792
<u>79</u> *	800	1496	45,3	6,6	6,9	811
<u>76</u>	2677	3519	-	9,7	30,8	1744
<u>80</u>	4743	5115	-	} 16,8	nicht integr.	3045
<u>77</u>	5239	5520	-		77,5	3498
<u>75</u>	6538	6362	-		96,4	4415

* Die Stabilität unter Desaminierungsbedingungen wurde sichergestellt.

9.2.1. Präparative Desaminierung von 72

1,7 g mit Salpetrigsäureester 74 verunreinigte Nitrosoverbindung 72 (ca. 8,4 mmol) wurden mit 10,0 g Kaliumcarbonat (72,4 mmol) in 25 ml abs. Methanol 24 h gerührt. Anschließend wurde mit 250 ml Wasser verdünnt, mit Natriumchlorid gesättigt und fünfmal mit 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt.

AGC: 44 m OV 101, 100°C:

Substanzen	t_R (min)	rel.% Methanol-Lösung	rel.% Ether-Lösung
<u>78</u>	6,6	0,5 [*]	nicht integr.
<u>79</u>	6,9	4,6 [*]	3,2
?	8,7	9,2	nicht integr.
<u>76</u>	10,1	8,2	13,4
?	14,4	40,7	6,0
<u>77</u>	} 17,5	1,9	3,6
<u>80</u>			
<u>75</u>	18,9	34,8	73,8

Es entstanden noch mehrere kleine Produkte, zusammen ca. 5%. Bei den mit ? versehenen Produkten handelt es sich wahrscheinlich um Nitrite.

Die Trennung der Produkte erfolgte mittels präp. GC^{**} (3 m DC 200, 90°C); t_R (76) = 23,5 min, Ausbeute 22 mg.

Die Alkohole 75, 77 wurden im Gemisch isoliert (t_R = 60 min, 75 : 77 = 95 : 5).

Die Auftrennung von 75 und 77 mittels präp. GC (1,5 m Carbowax, 120°C) ergab:

77 (t_R = 35 min): Ausbeute 0,7 mg (3 x PGC-getrennt)

75 (t_R = 42 min): Ausbeute 150 mg (2 x PGC-getrennt)

* zu hoch integriert, da Überlappung mit Lösungsmittel-Peak

** Die Nitrite zersetzten sich zum Teil auf dem Säulenmaterial.

3-Cyclopropyliden-1-propanol (76) ⁶⁴⁾

Reinheit: 98,9%

IR(CDCl₃): 3680, 3610, 3450, 3060, 2980, 2950, 2890, 1605,
1430, 1415, 1370, 1335, 1285, 1190, 1045, 1010 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 5,76; 1 H; Triplett von Quintetts J = 6,8 und 2,0 Hz

δ = 3,75; 2 H; Triplett J = 6,5 Hz

δ = 2,45; 2 H; Dublett von Triplets von Quintetts
J = 6,8; 6,5 und 1,4 Hz

δ = 1,65; 1 H; Singulett (-OH)

δ = 1,05; 4 H; Multiplett

1-(3-Hydroxyprop-1-yl)-1-methoxycyclopropan (77)

Reinheit: > 99%

IR(CDCl₃): 3610, 3420, 3090, 3010, 2940, 2890, 2830, 1390,
1365, 1320, 1270, 1220, 1065, 1030, 1015 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 3,75; 2 H; leicht aufgesp. Triplett J = 6 Hz

δ = 3,27; 3 H; Singulett

δ = 2,10; 1 H; breites Signal (-OH)

δ = 1,70; 4 H; komplex

δ = 0,78; 0,45; 4 H; AA'BB'

Elementaranalyse: C₇H₁₄O₂ (130,19)

Ber.: C 64,58 H 10,84

Gef.: C 64,74 H 10,82

4-Methoxymethyl-4-penten-1-ol (75)*

Reinheit: 99,6%

IR(CDC1₃): 3610, 3450, 3080, 2980, 2940, 2890, 2830, 1650,
1450, 1375, 1195, 1100, 1055, 1030 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDC1₃) 80 MHz

δ = 5,05; 1 H; aufgesp. Singulett

δ = 4,95; 1 H; aufgesp. Singulett

δ = 3,90; 2 H; Singulett

δ = 3,67; 2 H; Triplett J = 6 Hz

δ = 3,34; 3 H; Singulett

δ = 2,20; 2 H; breites Triplett J = 8 Hz

δ = 1,65; 2 H; Multipllett

δ = 1,50; 1 H; Singulett (-OH)

Elementaranalyse: C₇H₁₄O₂ (130,19)

Ber.: C 64,58 H 10,84

Gef.: C 64,42 H 10,92

* 75 entsteht neben 4-Methoxymethyl-1-pentanol (81) durch Hydroborierung von 2-Methoxymethyl-1,4-pentadien (25). Die Durchführung erfolgte analog Vorschrift 9.1.1.

Ansatz: 0,7 g 25 (6,25 mmol) in 10 ml abs. Ether

1 ml einer ca. 1,1M Boran-Lösung in THF

Reaktionsdauer: 15 min

Oxidation: 10 ml 3N NaOH, 8 ml 30%iges H₂O₂

AGC: 44 m OV 101, 110°C: t_R(min)/Substanz/rel. %: 6,7/25/81,5; 16,4/81/6,9;
17,9/75/3,7; unbekannte Produkte 7,7%

81 und 75 wurden mittels präp. GC (3 m CW, 150°C, t_R(81) = 27,5 min;
t_R(75) = 39 min) isoliert.

Die spektroskopischen Daten von 75 aus der Hydroborierung sind mit den oben angegebenen identisch.

4-Methoxymethyl-1-pentanol (81)

IR(Film): 3390, 2940, 2880, 2830, 1455, 1395, 1210, 1195, 1110, 1060,
970, 925 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDC1₃) 80 MHz

δ = 3,65 (2H) aufgesp. Triplett J=6Hz; 3,32 (3H) Singulett; 3,2 (2H)

Dublett J=6Hz; 2,0 (1H) breites Signal (-OH); 1,05-1,85 (5H)

komplex; 0,9 (3H) Dublett J=6Hz

9.3. Vergleichssubstanzen

9.3.1. Synthese von 3(4H)-Methylen-dihydro(2H)pyran (79)

9.3.1.1. 3-Hydroxytetrahydropyran (83) ⁶⁵⁾

20 g Tetrahydrofurfurylalkohol (0,196 mol) wurden in 150 ml Triethylamin bei 0°C mit 43 g p-Toluolsulfonsäurechlorid (0,255 mol) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Man verdünnte mit 200 ml Wasser und extrahierte fünfmal mit 100 ml Ether. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und dann am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das als rotbraunes, zähes Öl zurückbleibende Rohtosylat 82 wurde in 500 ml Wasser 2 d unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte, klare Reaktionslösung wurde anschließend mit Kaliumcarbonat neutralisiert und über Nacht kontinuierlich mit Ether extrahiert. Die Etherphase trocknete man über Magnesiumsulfat und zog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Destillation des Rückstandes ergab 9 g 83 mit 78% Reinheit (Rest Furfurylalkohol).

Sdp.: 79-84°C/12 Torr Lit.: ⁶⁵⁾ 88°C/18 Torr
korr. Ausbeute: 35% bezogen auf Furfurylalkohol

9.3.1.2. Dihydro(2H)pyran-3(4H)-on (84) ⁶⁶⁾

4 g Alkohol 83 (39,2 mmol) wurden mit 12,7 g Pyridiniumchlorochromat (58,9 mmol) in 80 ml abs. Methylenchlorid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung wie unter 7.3.4.2. erfolgte die Reingewinnung mittels präp. GC (1 m SE 30, 90°C, $t_R=7$ min).

Ausbeute: 2,3 g (77% bezogen auf 78%igen 83)
Reinheit: 96%

IR(Film): 2950, 2930, 2850, 1710, 1445, 1415, 1340, 1315, 1290,
1250, 1195, 1165, 1095, 1035, 990, 940, 915, 860 cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 60 MHz

δ = 4,00; 2 H; Singulett

δ = 3,90; 2 H; Triplett J = 5 Hz

δ = 2,60; 2 H; Triplett J = 6 Hz

δ = 1,9-2,4; 2 H; Multiplett

9.3.1.3. 3(4H)-Methylen-dihydro(2H)pyran (79)

Die Darstellung erfolgte durch Wittig-Reaktion analog 7.3.5.3.

Ansatz:

1,0 g 84 (10,0 mmol)

3,75 g Methyltriphenylphosphoniumbromid (10,5 mmol)

0,41 g Natriumamid (10,5 mmol)

in 30 ml abs. Ether

Die Isolierung mittels präp. GC (1 m SE 30, 50°C, t_R = 10 min) ergab eine Reinheit von 99,8%.

Ausbeute: 0,6 g (61,1% d.Th.)

IR(CDCl_3): 3080, 2960, 2890, 2850, 1655, 1440, 1410, 1380,
1345, 1325, 1300, 1285, 1250, 1210, 1180, 1075,
1035, 1010, 980, 855 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 4,75; 2 H; Singulett

δ = 4,00; 2 H; Singulett

δ = 3,73; 2 H; Triplett J = 5 Hz

δ = 2,33; 2 H; aufgesp. Triplett J = 6 Hz

δ = 1,54-1,90; 2 H; Multiplett

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ (98,15)

Ber.: C 73,43 H 10,27

Gef.: C 73,43 H 10,32

9.3.2. 3-Cyclopropyl-3-methoxy-1-propanol (80)

0,5 g (1-Methoxy-2-propen-1-yl)cyclopropan (29) (4,5 mmol) wurden in 10 ml Ether bei 0°C 15 min mit 1 ml einer ca. 2M Boranlösung in Tetrahydrofuran unter Stickstoff gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 9.1.1.

Rohprodukt: 0,5 g
Reinheit: 93,3%
Ausbeute: 85% d.Th.

Die weitere Reinigung erfolgte mittels präp. GC (1,5 m Carbowax, 120°C, $t_R = 20$ min), wobei eine Reinheit von 99,9% erreicht wurde.

IR(Film): 3400, 3080, 3000, 2940, 2890, 2830, 1430, 1400,
1370, 1325, 1220, 1190, 1160, 1110, 1080, 1055,
1025, 960, 885, 825 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

$\delta = 3,75$; 2 H; Triplett $J = 6$ Hz

$\delta = 3,45$; 3 H; Singulett

$\delta = 2,67$; 1 H; Dublett von Triplett $J = 8$ und 6 Hz

$\delta = 2,55$; 1 H; breites Signal (-OH)

$\delta = 1,85$; 2 H; Dublett von Triplett $J = 8$ und 6 Hz

$\delta = 0,10-1,00$; 5 H; komplex

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ (130,19)

Ber.: C 64,58 H 10,84

Gef.: C 64,64 H 10,75

10. Synthesen und Reaktionen zu 3.5.

10.1. Synthese von N-Nitroso-N-(1-(3-buten-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (85)

10.1.1. 1-(2-Propen-1-yl)cyclopropancarbonsäuremethylester (86)

12 g 1-(2-Propen-1-yl)cyclopropancarbonsäure (20) (95,1 mmol) wurden mit etherischer Diazomethan-Lösung* bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Überschüssiges Diazomethan wurde durch Zugabe einiger Tropfen Ameisensäure zerstört und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Den Rückstand fraktionierte man.

Ausbeute: 13,1 g (98% d.Th.)

Reinheit: 99,6%

Sdp.: 120-122°C

IR(Film): 3060, 3000, 2940, 2900, 2830, 1720, 1640, 1440, 1380, 1350, 1270, 1220, 1200, 1175, 1160, 1095, 1080, 1060, 1030, 1000, 915, 750 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 5,85; 1 H; Dublett von Dubletts von Triplets

J = 18; 10 und 6 Hz

δ = 5,10; 4,95; 2 H; Multiplett

δ = 3,65; 3 H; Singulett

δ = 2,35; 2 H; Dublett mit Feinaufspaltung J = 6 Hz

δ = 1,25; 0,75; 4 H; AA'BB'

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ (140,18)

Ber.: C 68,55 H 8,63

Gef.: C 68,62 H 8,58

* Aus 20,0 g Nitrosomethylharnstoff (0,194 mol) nach einer Vorschrift in Lit. 99).

10.1.2. 1-(3-Hydroxyprop-1-yl)cyclopropan-carbonsäure-methylester (87)

In eine Lösung von 13,0 g Ester 86 (92,7 mmol) in 50 ml abs. Ether wurde bei 0°C in einem Stickstoffstrom Diboran (aus 2,8 g Natriumborant (74,0 mmol) und 10 ml Bortrifluorid-etherat (81,3 mmol) in 25 ml abs. Diglyme) eingeleitet. Nach Zugabe von 20 ml 3N Natronlauge und 18 ml 30%iger H₂O₂-Lösung erfolgte die Aufarbeitung wie unter 9.1.1.

Untersuchung der Produktzusammensetzung (28 m CW, 140°C):

t_R (s)	Substanzen	rel. %
216	<u>86</u>	2,3
484	5-Oxaspiro(2,5)octan-4-on	8,5
543	<u>87</u>	86,7
1950	1-(3-Hydroxyprop-1-yl)cyclopropanmethanol	2,6

Ausbeute: 12,4 g (84,6% d.Th.)

Auf eine Elementaranalyse von 87 wurde verzichtet, da Abtrennungsversuche mit präp. GC unter Lactonisierung das bereits bekannte 5-Oxaspiro(2,5)octan-4-on¹⁰⁰⁾ ergaben.

5-Oxaspiro(2,5)octan-4-on

PGC: 0,5 m Carbowax, 120°C, t_R = 20 min

IR(CDCl₃): 1715 cm⁻¹ C=O

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 4,45; 2 H; Triplet mit Feinaufspaltung J = 6 Hz

δ = 1,66-2,20; 4 H; komplex

δ = 1,45; 0,74; 4 H; AA'BB'

1-(3-Hydroxyprop-1-yl)cyclopropanmethanol

IR(CDC1₃): 3630, 3380, 3090, 3000, 2940, 2880, 1435, 1400,
1200, 1050, 1025 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDC1₃) 60 MHz

δ = 3,7; 2 H; Triplet J = 7 Hz

δ = 3,5; 2 H; Singulett

δ = 2,8; 2 H; Singulett (-OH)

δ = 1,5-2,1; 4 H; komplex

δ = 0,5; 4 H; Singulett

1-(3-Hydroxyprop-1-yl)cyclopropancarbonsäuremethylester (87)

Rohprodukt

IR(Film): 3400, 3090, 3010, 2940, 2870, 1705, 1440, 1355,
1290, 1205, 1155, 1055, 1035, 885, 760 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDC1₃) 60 MHz

δ = 3,7; 5 H; Singulett und teilweise verdecktes Triplet

δ = 1,6; 5 H; komplex

δ = 1,25; 0,8; 4 H; AA'BB'

10.1.3. 1-(3-Oxoprop-1-yl)cyclopropan-carbonsäuremethyl-
ester (88)

12 g Hydroxyester 87 (Reinheit 87%, ca. 66 mmol) wurden in 150 ml abs. Methylenchlorid mit 30 g Pyridiniumchlorochromat (140 mmol) 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog 7.3.4.2.

Fraktionierte Destillation ergab 7,5 g 88 (73% d.Th.) mit einer Reinheit von 92%.

Sdp.: 93-96°C/50 Torr

Zur Spektroskopie wurde eine Probe mittels präp. GC (1,5 m Carbowax, 100°C, $t_R = 15$ min) abgetrennt (Reinheit: 99,9%).

IR(Film): 3080, 2990, 2940, 2830, 1720, 1440, 1350, 1280,
1200, 1150, 1060, 1030, 900, 750 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

$\delta = 9,80$; 1 H; Triplett $J = 1,2$ Hz

$\delta = 3,65$; 3 H; Singulett

$\delta = 2,70$; 2 H; Triplett mit Feinaufspaltung $J = 7$ Hz

$\delta = 1,85$; 2 H; Triplett $J = 7$ Hz

$\delta = 1,25$; 0,73; 4 H; AA'BB'

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ (156,18)

Ber.: C 61,52 H 7,74

Gef.: C 61,64 H 7,67

10.1.4. 1-(3-Buten-1-yl)cyclopropanecarbonsäuremethylester (89)

Wittig-Reaktion analog 7.3.5.3.

Ansatz:

7,4 g 88 (47,4 mmol)

30,0 g Methyltriphenylphosphoniumbromid (84,0 mmol)

3,2 g Natriumamid (82 mmol)

in 200 ml abs. Ether

Reaktionsdauer mit 88: 5 min

Ausbeute: 5,8 g (79% d.Th.)

Reinheit: 88,5%

Sdp.: 93-96°C/50 Torr

Zur Spektroskopie trennte man eine Probe mittels präp. GC (1 m SE 30, 80°C, t_R = 15 min) ab, wobei eine Reinheit von 99,9% erreicht wurde.

IR(Film): 3070, 3000, 2970, 2940, 2910, 2840, 1725, 1640, 1440, 1355, 1315, 1285, 1200, 1160, 1070, 1030, 990, 910, 880, 760 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 5,85; 1 H; Dublett von Dubletts von Tripletts

J = 17; 10 und 6 Hz

δ = 5,10; 5,00; 4,85; 2 H; Multiplett

δ = 3,65; 3 H; Singulett

δ = 2,05-2,45; 2 H; Multiplett

δ = 1,42; 2 H; Triplet mit Feinaufspaltung J = 6 Hz

δ = 1,25; 0,70; 4 H; AA'BB'

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ (154,21)

Ber.: C 70,10 H 9,15

Gef.: C 70,19 H 9,09

10.1.5. 1-(3-Buten-1-yl)cyclopropancarbonsäure (90)

3 g 89 (19,4 mmol) wurden mit 5 g Kaliumhydroxid (90,0 mmol) in 30 ml 50%iger wäßriger Methanol-Lösung 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Ansäuern bei 0°C mit halbkonzentrierter Schwefelsäure, Ausethern und Trocknen über Natriumsulfat entfernte man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Kurzwegdestillation bei 70°C und 10^{-2} Torr ergab 1,9 g 90 (70% d.Th.) mit einer Reinheit von 99,8% (gaschromatographisch nach Veresterung mit Diazomethan bestimmt).

IR(Film): 3600-2200, 3070, 3000, 2970, 2920, 2840, 1690, 1640, 1445, 1425, 1340, 1320, 1290, 1225, 1185, 1065, 1030, 990, 950, 910, 900, 750 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 8,60; 1 H; breites Signal

δ = 5,85; 1 H; Dublett von Dubletts von Triplets

J = 18; 9 und 7 Hz

δ = 5,10; 5,00; 4,85; 2 H; Multiplett

δ = 2,10-2,45; 2 H; Multiplett

δ = 1,65; 2 H; Triplett mit Feinaufspaltung J = 7 Hz

δ = 1,30; 0,80; 4 H; AA'BB'

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ (140,18)

Ber.: C 68,55 H 8,63

Gef.: C 68,43 H 8,74

10.1.6. N-(1-(3-Buten-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäure-
methylester (91)

Der Curtius-Abbau erfolgte analog 7.1.2.

Ansatz:

1,0 g 90 (7,1 mmol)

0,87 g Triethylamin (8,6 mmol)

1,05 g Chlorameisensäureethylester (9,7 mmol)

0,73 g Natriumazid (11,2 mmol)

Säureazidbande: 2120 cm^{-1}

Isocyanatbande 2240 cm^{-1}

Ausbeute nach Kurzwegdestillation: 0,95 g gelbliches Öl
(79% d.Th.)

Mit präp. GC (1 m SE 30, 120°C, t_R = 10 min) wurde eine
Reinheit von 99,8% erzielt.

IR(Film): 3300, 3070, 3000, 2970, 2920, 2840, 1700, 1640,
1525, 1450, 1415, 1350, 1250, 1190, 1110, 1090,
1020, 1000, 960, 910, 880, 835, 815 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (d_6 -DMSO) 80 MHz

δ = 7,36; 1 H; breites Signal (-NH)

δ = 5,85; 1 H; Dublett von Dubletts von Triplets

J = 17; 10 und 6 Hz

δ = 5,10; 5,0; 4,85; 2 H; Multiplett

δ = 3,50; 3 H; Singulett

δ = 1,94-2,29; 2 H; Multiplett

δ = 1,50; 2 H; Triplett J = 7 Hz

δ = 0,58; 0,50; 4 H; AA'BB'

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (169,23)

Ber.: C 63,88 H 8,93 N 8,28

Gef.: C 63,81 H 8,91 N 8,23

10.1.7. N-Nitroso-N-(1-(3-buten-1-yl)cyclopropyl)carbamid-
säuremethylester (85)

Die Nitrosierung von 91 erfolgte analog 7.1.3.

Ansatz:

0,5 g 91 (3,0 mmol)

0,5 g wasserfreies Natriumacetat (6,1 mmol)

0,25 ml N_2O_4 (3,9 mmol)

Reaktionsdauer: 30 min bei 0°C

Das Rohprodukt wurde über eine kurze Kieselgelsäule (1,5 x 15 cm, Si 60), die zuvor mit nassem Ether desaktiviert wurde, gereinigt (Laufmittel: n-Hexan/Ether = 8/2).

Ausbeute: 0,2 g gelbes Öl (34% d.Th.)

IR(Film): 3060, 3000, 2990, 2920, 2840, 1750, 1640, 1520,
1440, 1345, 1260, 1200, 1120, 1070, 1045, 950,
915, 795, 765, 700 cm^{-1}

10.2. Desaminierung von 85

Ansatz:

20 mg Nitrosoverbindung 85 (0,1 mmol)

140 mg Kaliumcarbonat (1,01 mmol)

2 ml abs. Methanol

Die Desaminierung erfolgte analog 7.2.

Die Reaktionsdauer betrug 1 - 24 h, ohne signifikante Änderung der Produktzusammensetzung.

Substanzen	101m Marlo- phen+KOH, 70°C $t_R(s)$	157m Marlo- phen, 80°C $t_R(s)$	150m PPG 80°C $t_R(s)$
Dimethyl carbonat	592	1139	1853
<u>95</u>	576	1102	2266
<u>94</u>	612	1164	2522
<u>96</u>	802	1487	4504
<u>97</u>	858	1582	4991
<u>92</u>	894	1625	5167
<u>98</u>	1015	1765	-
<u>93</u>	1114	2011	7160

Bei der Desaminierung tauchten neben den angeführten Verbindungen noch etwa vier bis sieben nicht näher untersuchte Produkte (< 1%) auf.

10.3. Photolyse von 4-Methylencyclohexanontosylhydrazon (99)

10.3.1. 4-Methylencyclohexanontosylhydrazon (99)

Die Darstellung erfolgte analog 8.3.6.2.

Ansatz:

1,0 g Keton 103 (9,1 mmol) (vergl. 10.4.5.)

2,0 g Tosylhydrazid (10,7 mmol)

10 ml abs. Methanol, kat. Mengen Chlorwasserstoff

Ausbeute nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser: 2,1 g (83% d.Th.)

Smp.: 143-144°C

IR(KBr): 3200, 3050, 2950, 2920, 2830, 1645, 1595, 1490, 1425,
1400, 1330, 1260, 1220, 1180, 1165, 1120, 1090, 1060,
1030, 990, 930, 900, 840, 815, 755, 700, 660 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 7,85; 7,30; 4 H; AA'BB'

δ = 4,75; 2 H; Singulett

δ = 2,45; 3 H; Singulett

δ = 2,30; 8 H; aufgespaltenes Singulett

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (278,38)

Ber.: C 60,41 H 6,52 N 10,06

Gef.: C 60,27 H 6,59 N 10,00

10.3.2. Photolyse von 99

0,1 g Tosylhydrazon 99 (0,36 mmol) wurden in 15 ml abs. Methanol gelöst und nach Zugabe von 5 ml 0,1N Natriummethanolat/Methanol-Lösung 1 h im Quarzringgefäß belichtet (Quecksilberhochdrucklampe 150 W durch Pyrex-Filter $\lambda > 290 \text{ nm}$; Stickstoffentwicklung: 6,5 ml). Man verdünnte mit 80 ml Wasser, sättigte mit Kochsalz und schüttelte dreimal mit 5 ml Ether aus.

AGC: 10l m Marlophen + KOH, 70°C

$t_R(\text{s})$	Substanzen	rel.%
613	4-Methylen-1-cyclohexen (<u>94</u>)	48,6
709	Toluol	-
980	X_1	2,6
876	X_2	4,6
1125	1-Methoxy-4-methylencyclohexan (<u>93</u>)	44,2

Gaschromatographisch konnte kein 2-Methoxymethyl-1,5-hexadien (92) nachgewiesen werden. Nach Einengen der Etherlösung über eine 30 cm Vigreux-Kolonnen wurden die Hauptprodukte mittels präp. GC (1 m SE 30, 60°C, $t_R(93) = 27,5$ min, $t_R(94)$ zusammen mit Toluol = 6,5 min) abgetrennt. Das NMR-Spektrum von 93 stimmte mit dem der unabhängig dargestellten Probe überein (Vergl. 10.4.5.5.). Bei der NMR-spektroskopischen Identifizierung von 94⁷²⁾ störte die Anwesenheit von Toluol nicht.

4-Methylen-1-cyclohexen (94)

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

$\delta = 5,70$; 2 H; Multiplett

$\delta = 4,75$; 2 H; breites Singulett

$\delta = 2,80$; 2 H; Multiplett

$\delta = 2,07-2,4$; 4 H; Multiplett

10.4. Vergleichssubstanzen

10.4.1. Synthese von 3-Butenylidencyclopropan (95)

10.4.1.1. Methylenycyclopropan (106)⁷⁴⁾

Methylenycyclopropan wurde, wie in Lit.⁷⁴⁾ beschrieben, aus 30,0 g Methallylchlorid (0,33 mol) und 16,0 g Natriumamid (0,41 mol; Degussa) in 35 ml abs. Dibutylether hergestellt.

Ausbeute: 9,0 g (50% d.Th.) Lit.:⁷⁴⁾ 70%

10.4.1.2. 1-Brom-1-brommethylcyclopropan (107) ⁷⁴⁾

Die Bromierung von Methylencyclopropan (106) erfolgte nach Angaben in der Lit. ⁷⁴⁾, wobei 6,3 g 106 (116,5 mmol) mit 5,6 ml Brom (0,11 mol) in 50 ml Ether bei -78°C unter Stickstoffatmosphäre umgesetzt wurden.

Ausbeute: 21,3 g (85% d.Th.)

Reinheit: 89%

Sdp.: 58-67°C/12 Torr Lit.: ⁷⁴⁾ 60-70°C/15 Torr

¹H-NMR: (CCl₄) 60 MHz

δ = 3,7; 2 H; Singulett

δ = 1,3; 1,1; 4 H; AA'BB'

10.4.1.3. 1-Brommethylencyclopropan (108) ⁷⁵⁾

Nach Lit. ⁷⁵⁾ erhielt man durch Rühren (7 d, Raumtemperatur) von 21,2 g 107 (99,1 mmol) mit 5,3 g Natriumamid (135,9 mmol) in 40 ml abs. Tetrahydrofuran 11,6 g rohes 1-Brommethylencyclopropan (108) (88% d.Th.). Eine gaschromatographische Analyse ergab (44 m OV 101, 120°C):

$t_R(\text{108}) = 437$ s, 80,7%; $t_R(\text{unveränderte Verunreinigung des Ausgangsbromids 107}^*) = 602$ s, 16,0%; $t_R(\text{107}) = 682$ s, 3,3%.

Zur weiteren Umsetzung wurde mittels präp. GC (1 m SE 30, 50°C, $t_R(\text{108}) = 12$ min) getrennt, wobei eine Reinheit von 99,2% erreicht wurde.

¹H-NMR: (CDCl₃) 60 MHz

δ = 6,5; 1 H; Quintett J = 3 Hz

δ = 1,4; 4 H; Multiplett

* Nach Lit. ⁷⁴⁾ kann es sich dabei um 2-Methylen-1,3-dibrompropan handeln.

10.4.1.4. 3-Butenylidencyclopropan (95)

0,7 g GC-getrenntes 108 (5,3 mmol) wurden unter Stickstoff mit 4,5 ml tert.-Butyllithium (2,6M Lösung in n-Pentan, 11,7 mmol) in 20 ml abs. Ether bei -120 bis -80°C (Innentemperatur) umgesetzt. Man rührte 10 min nach und tropfte in die gelbe Reaktionslösung bei -80 bis -90°C 0,8 g Allylbromid (6,6 mmol) in 3 ml Ether. Nach beendeter Zugabe entfernte man das Kühlbad und ließ auf Raumtemperatur kommen. Die Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von 50 ml Wasser hydrolysiert und die organische Phase abgetrennt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat engte man über eine 30 cm Vigreux-Kolonne ein.

AGC: 128 m PPG, 80°C

t_R (s)	Substanzen	rel.%
888	Hexamethylethan	28,7
914	Allylbromid	26,0
1075	3-Butenylidencyclopropan (<u>95</u>)	45,3

Die Abtrennung von 95 erfolgte mittels präp. GC (1 m SE 30, Raumtemperatur, $t_R(\underline{95}) = 36$ min, $t_R(\text{Hexamethylethan}) = 27,5$ min) (Reinheit: 99,9%; 2 x PGC-getrennt).

3-Butenylidencyclopropan (95)

IR(CCl_4): 3070, 3040, 2960, 2890, 2860, 1635, 1450, 1425, 1400, 1380, 1360, 1300, 985, 945, 915 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (C_6D_6) 250 MHz

$\delta = 5,81$; 1 H; Dublett von Dubletts von Tripletts
J = 17; 10 und 7 Hz

$\delta = 5,65$; 1 H; Triplet von Quintetts J = 7 und 2 Hz

$\delta = 5,00$; 4,90; 4,84; 2 H; Multiplett

$\delta = 2,83$; 2 H; Triplet von Septetts J = 7 und 1,2 Hz

$\delta = 0,93$; 4 H; aufgesp. Singulett

Elementaranalyse: C_7H_{10} (94,16)

Ber.: C 89,29 H 10,71

Gef.: C 89,33 H 10,82

Hexamethylethan ¹⁰¹⁾

Smp.: 97-98°C (nach PGC) Lit.: ¹⁰¹⁾ 99-101°C

IR(C₆D₆): 2940, 2890, 2860, 1450, 1365, 1175 cm⁻¹

¹H-NMR: (C₆D₆) 80 MHz

δ = 0,95 Singulett

10.4.2. Synthese von 1-(3-Buten-1-yl)-1-methoxycyclopropan (96)

10.4.2.1. 2-Methoxy-1,5-hexadien (110) ⁷⁶⁾

Die Darstellung erfolgte nach Lit. ⁷⁶⁾ durch Erhitzen von 10,0 g 5-Hexen-2-on (109) (0,1 mol) und 10,6 g Orthoameisensäuretriethylester (0,1 mol) in 40 ml abs. Methanol mit 0,2 g p-Toluolsulfonsäure 16 h unter Rückfluß. Anschließend Destillation ergab 9,5 g isomere Methylether (Sdp.: 106-120°C), woraus 110 mittels präp. GC (4,5 m Carbowax + KOH, 100°C, t_R = 12 min) abgetrennt wurde.

Reinheit: 97,4%

10.4.2.2. 1-(3-Buten-1-yl)-1-methoxycyclopropan (96)

Die Darstellung erfolgte durch Simmons-Smith-Reaktion analog 8.3.2.2.

Ansatz:

0,5 g 110 (4,5 mmol)

1,2 g Methylenjodid (4,5 mmol)

1,1 g Dimethoxyethan (12,2 mmol)

0,3 g Zink-Kupfer-Paar ⁹⁷⁾

Analytische GC-Untersuchung (90 m Carbowax, 70°C) zeigte 80%igen Umsatz an ($t_R(\underline{110}) = 13,2$ min, $t_R(\underline{96}) = 15$ min). Die Abtrennung erfolgte mittels präp. GC (2,5 m Carbowax, 80°C, $t_R(\underline{96}) = 13$ min), wobei eine Reinheit von 99,9% erreicht wurde.

IR(CC1₄): 3060, 2980, 2960, 2910, 2810, 1635, 1490, 1445, 1410, 1380, 1320, 1290, 1250, 1235, 1210, 1095, 1065, 990, 910 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 5,90; 1 H; weiter aufesp. Dublett von Dubletts von Tripletts J = 17; 10 und 6 Hz

δ = 4,95-5,25; 2 H; Multiplett

δ = 3,25; 3 H; Singulett

δ = 1,5-2,45; 4 H; Multiplett

δ = 1,0; 1,75; 0,40; 0,05; 4 H; AA'BB'

Elementaranalyse: C₈H₁₄O (126,20)

Ber.: C 76,14 H 11,18

Gef.: C 76,18 H 10,24

10.4.3. Synthese von (1-Methoxy-3-buten-1-yl)cyclopropan (97)

10.4.3.1. α-(2-Propen-1-yl)cyclopropanmethanol (114)

In eine Grignard-Verbindung aus 5,0 g Allylbromid (41,3 mmol) und 1,5 g Magnesium (61,7 mmol) in 40 ml abs. Ether wurden 1,5 g Cyclopropancarbaldehyd ⁴⁵⁾ (21,4 mmol) in 5 ml abs. Ether gegeben. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluß wurde wie üblich aufgearbeitet.

Ausbeute (Rohprodukt): 2,0 g (83,3% d.Th.)

Reinheit: 93%

Zur Charakterisierung wurde eine Probe mittels präp. GC (2 m Carbowax + KOH, 120°C, $t_R = 12,5$ min) abgetrennt, wobei eine Reinheit von 99,9% erreicht wurde.

IR(Film): 3350, 3080, 3010, 2990, 2910, 1650, 1435, 1405, 1380, 1260, 1125, 1065, 1025, 990, 910, 820 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

$\delta = 5,95$; 1 H; Dublett von Dubletts von Tripletts
 $J = 17$; 10 und 7 Hz

$\delta = 5,20$; 5,05; 2 H; Multiplett

$\delta = 2,96$; 1 H; Dublett von Tripletts $J = 5$ und 8 Hz

$\delta = 2,35$; 2 H; Multiplett

$\delta = 1,60$; 1 H; breites Signal (-OH)

$\delta = 0,0-1,0$; 5 H; komplex

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (112,17)

Ber.: C 74,95 H 10,78

Gef.: C 74,81 H 10,84

10.4.3.2. (1-Methoxy-3-buten-1-yl)cyclopropan (97)

Die Veretherung erfolgte analog 5.2.

Ansatz:

0,4 g Alkohol 114 (3,6 mmol)

0,25 g Natriumhydrid (55-60%ig in Mineralöl)

3,0 ml Methyljodid (48,0 mmol)

10 ml Ether

Die Reinigung von 97 mittels präp. GC (1 m SE 30, 80°C, $t_R = 11$ min) ergab eine Reinheit von 99,9%.

Ausbeute: 0,35 g (77% d.Th. nach PGC-Trennung)

IR(CDC1₃): 3070, 3000, 2970, 2920, 2880, 2820, 1635, 1450,
1430, 1380, 1330, 1230, 1190, 1150, 1080, 1015 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDC1₃) 80 MHz

δ = 5,94; 1 H; Dublett von Dubletts von Triplets

J = 17; 10 und 6 Hz

δ = 5,20; 5,10; 5,0; 2 H; Multiplett

δ = 3,40; 3 H; Singulett

δ = 2,67; 1 H, Dublett von Triplets J = 5 und 7 Hz, teil-
weise von Signal der -CH₂-Gruppe überlagert

δ = 2,37; 2 H; Dublett von Dubletts J = 7 und 6 Hz

δ = 0,0-1,0; 5 H; komplex

Elementaranalyse: C₈H₁₄O (126,20)

Ber.: C 76,14 H 11,18

Gef.: C 76,10 H 11,13

10.4.4. Synthese von 2-Methoxymethyl-1,5-hexadien (92)

10.4.4.1. 2-Methylen-5-hexen-1-ol (105) ³⁷⁾

Die Darstellung erfolgte analog 5.1.

Ansatz:

Grignard-Reagenz aus 20,25 g 1-Brom-3-buten (0,15 mol) und
3,6 g Magnesium (0,15 mol) in 150 ml abs. Ether

3,36 g Propargylalkohol (36) (0,06 mol)

1,14 g Kupfer(I)jodid (6,0 mmol)

Ausbeute: 4,3 g (64% d.Th. bezogen auf 36) Lit.: ³⁷⁾ 65%

Reinheit: 96%

Sdp.: 73-76°C/15 Torr

IR(Film): 3380, 3060, 2960, 2910, 2840, 1640, 1445, 1235,
1020, 900 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CCl_4) 60 MHz

δ = 5,7; 1 H; aufgesp. Dublett von Dubletts von Triplets
J = 17; 10 und 6 Hz

δ = 5,1; 5,0; 4,8; 4 H; Multiplett

δ = 4,0; 2 H; Singulett

δ = 2,2; 4 H; aufgesp. Singulett

δ = 1,7; 1 H; breites Signal (-OH)

10.4.4.2. 2-Methoxymethyl-1,5-hexadien (92)

Die Veretherung von 105 erfolgte analog 5.2.

Ansatz:

0,5 g Alkohol 105 (4,5 mmol)

0,3 g Natriumhydrid (55-60%ig in Mineralöl)

5 ml Methyljodid (80,6 mmol)

10 ml abs. Ether

92 wurde mittels präp. GC (3 m Marlophen, 120°C , t_R = 12 min) isoliert, wobei eine Reinheit von 99,9% erreicht wurde.

IR(CCl_4): 3080, 2990, 2930, 2860, 2820, 1645, 1450, 1360,
1190, 1100, 995, 910 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 5,90; 1 H; aufgesp. Dublett von Dubletts von Triplets
J = 17; 10 und 6 Hz

δ = 5,15; 5,05; 4,95; 4 H; Multiplett

δ = 3,87; 2 H; Singulett

δ = 3,33; 3 H; Singulett

δ = 2,18; 4 H; aufgesp. Singulett

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (126,20)

Ber.: C 76,14 H 11,18

Gef.: C 76,02 H 11,17

10.4.5. Synthese von 1-Methoxy-4-methylencyclohexan (93)

10.4.5.1. 7,12-Dioxaspiro(5,6)dodecan-3-on (101) ⁸¹⁾

5,0 g 1,4-Cyclohexandion (100) (44,6 mmol) wurden mit 4,0 g 1,4-Butandiol (44,6 mmol) in 65 ml Toluol mit einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure 2 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach Abkühlen wusch man mit 5 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Eine analytische GC-Untersuchung (21 m Marlophen, 150°C) ergab 8,5% 100 ($t_R = 395$ s), 58,5% 101 ($t_R = 796$ s) und 33% Diketal ($t_R = 2355$ s) (Lit.: ⁸¹⁾ 6% 100, 80% 101, 14% Diketal).

Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Durch Kristallisation aus Essigester entfernte man das Diketal, zog das Lösungsmittel im Vakuum ab, nahm den Rückstand in wenig Ether auf und ließ über Nacht im Kühlschrank das 1,4-Diketon auskristallisieren. Aus der Mutterlauge wurden durch Abziehen des Lösungsmittels 4,0 g (49% d.Th.; Lit.: ⁸¹⁾ 40-60%) 98% reines Monoketal 101 isoliert.

IR(Film) : 2930, 2870, 2830, 1715, 1460, 1430, 1415, 1375,
1360, 1295, 1280, 1260, 1230, 1130, 1090, 1060,
1010, 990, 965, 945, 925, 855 cm^{-1}

¹H-NMR: (CCl_4) 60 MHz

$\delta = 3,7$; 4 H; Multiplett

$\delta = 2,2$; 4 H; breites Triplet $J = 7$ Hz

$\delta = 1,9$; 4 H; breites Triplet $J = 7$ Hz

$\delta = 1,6$; 4 H; Multiplett

10.4.5.2. 3-Methylen-7,12-dioxaspiro(5,6)dodecan (102)

Die Wittig-Olefinierung von 101 erfolgte analog 7.3.5.3.

Ansatz:

3,95 g Ketal 101 (21,4 mmol)

8,0 g Methyltriphenylphosphoniumbromid (22,4 mmol)

0,88 g Natriumamid (22,5 mmol)

Ausbeute: 3,4 g (korr. Ausbeute: 75%)

Reinheit: 86,4% (Rest Ketal 101)

Zur Charakterisierung wurde eine kleine Menge mittels präp. GC (1 m SE 30, 100°C, t_R = 15 min) getrennt (Reinheit: 99,9% nach PGC).

IR(Film): 3060, 2930, 2870, 2830, 1650, 1460, 1435, 1355,
1295, 1260, 1220, 1160, 1125, 1095, 1065, 1025,
1005, 945, 930, 890 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 4,65; 2 H; Singulett mit Feinaufspaltung

δ = 3,70; 4 H; komplex

δ = 2,25; 4 H; breites Triplett J = 7 Hz

δ = 1,45-1,85; 8 H; komplex

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (182,26)

Ber.: C 72,49 H 9,95

Gef.: C 72,51 H 9,86

10.4.5.3. 4-Methylencyclohexanon (103) ^{73a)}

3,0 g Ketal 102 (16,5 mmol) wurden in 20 ml Tetrahydrofuran mit 2,5 ml 10%iger Salzsäure 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung verdünnte man mit 20 ml Essigester und wusch fünfmal mit je 50 ml Wasser. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend eingeeengt. Feindestillation ergab 1,27 g Keton 103 (70% d.Th.).

Reinheit: 98%

Sdp.: 82-85°C/45-50 Torr Lit.: ^{73b)} 70°C/21 Torr

IR(CC1₄): 3060, 2940, 2900, 2840, 1700, 1650, 1430, 1415,
1345, 1320, 1300, 1230, 1140 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 4,90; 2 H; Singulett

δ = 2,50; 8 H; breites Singulett mit Feinaufspaltung

10.4.5.4. 4-Methylencyclohexanol (104) ¹⁰²⁾

0,2 g Keton 103 (1,8 mmol) wurden zu 0,1 g Lithiumaluminiumhydrid (2,6 mmol) in 20 ml Ether gegeben. Man erhitzte noch 0,5 h unter Rückfluß und hydrolisierte unter Eiskühlung vorsichtig mit nassem Ether und Wasser. Das Aluminiumhydroxid wurde abgesaugt und fünfmal mit 5 ml Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über Magnesiumsulfat und zog das Lösungsmittel im schwachen Vakuum ab.

Ausbeute: 0,19 g (92% d.Th.)

Reinheit: 100%

IR(Film): 3340, 3060, 2960, 2920, 2840, 1650, 1440, 1360,
1340, 1325, 1290, 1260, 1235, 1185, 1145, 1120,
1090, 1060, 1025, 1000, 960, 945, 890 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 4,64; 2 H; breites Singulett

δ = 3,84; 1 H; Triplett von Triplett J = 8 und 4 Hz

δ = 1,2-2,6; 9 H; komplex, zusammen mit (-OH)

10.4.5.5. 1-Methoxy-4-methylencyclohexan (93)

Die Veretherung von 104 erfolgte analog 5.1.

Ansatz:

0,18 g Alkohol 104 (1,6 mmol)

0,15 g Natriumhydrid (55-60%ige Dispersion in Mineralöl)

3 ml Methyljodid (48 mmol)

5 ml abs. Ether

Die Isolierung von 93 erfolgte mittels präp. GC (0,5 m Carbowax, 60°C, t_R = 15 min) und ergab eine Reinheit von 99,9%.

IR(CCl_4): 3060, 2970, 2930, 2810, 1650, 1575, 1545, 1460,
1450, 1360, 1250, 1215, 1185, 1100, 1075, 1025,
1000, 985, 935, 905, 895 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) 80 MHz

δ = 4,64; 2 H; breites Singulett

δ = 3,35; 1 H; Triplett von Triplett (J = 8 und 4 Hz) mit
überlagertem Singulett von (-OCH₃)

δ = 3,35; 3 H; Singulett

δ = 1,24-2,56; 8 H; komplex

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (126,20)

Ber.: C 76,14 H 11,18

Gef.: C 76,07 H 11,19

10.4.6. Synthese von 5-Methoxyspiro(2,4)heptan (98)

10.4.6.1. Spiro(2,4)heptan-4-ol (116) ⁷⁷⁾

10,0 g Spiro(2,4)heptan-4-on (115) (91,0 mmol) wurden mit 1,0 g Lithiumaluminiumhydrid (26,4 mmol) in 100 ml abs. Ether 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung (siehe 10.4.5.4.) erhielt man 8,0 g Rohprodukt. Fraktionierte Destillation lieferte 7,5 g 116 mit einer Reinheit von 93% (Ausbeute: 73%; Lit.: ⁷⁷⁾ 71%).

Sdp.: 63-67°C/12 Torr Lit.: ⁷⁷⁾ 68-69°C/13-14 Torr

10.4.6.2. Spiro(2,4)heptan-4-ol-xanthogenat (117) ⁷⁸⁾

Man erhitzte 7,0 g Alkohol 116 (62,4 mmol) und 2 g fein geschnittenen Natrium (87 mmol) in 50 ml abs. Ether 16 h unter Rückfluß. Aus der abgekühlten Reaktionsmischung wurde das überschüssige Natrium entfernt und langsam (exotherme Reaktion !) 6 ml Schwefeldisulfid (0,1 mol) zugegeben. Man rührte noch 2 h bei Raumtemperatur, gab 15 ml Methyljodid (0,24 mol) zu und ließ über Nachtiterrühren. Anschließend filtrierte man die Salze ab und wusch mit Ether nach. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 10,0 g gelbes Öl (79% d.Th.) Lit.: ⁷⁸⁾ 82%

¹H-NMR: (CCl₄) 60 MHz

δ = 5,3; 1 H; breites Signal

δ = 2,5; 3 H; Singulett

δ = 1,6-2,17; 6 H; komplex

δ = 0,3-0,9; 4 H; komplex

10.4.6.3. Spiro(2,4)hept-4-en (118) ⁷⁸⁾

10,0 g Xanthogenat 117 (49,5 mmol) wurden in einem 100 ml Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler 5 h bei 220°C/ 3 Torr erhitzt. Die flüchtigen Produkte sammelte man in einer auf -78°C gekühlten, hinter den Rückflußkühler geschalteten Falle. Destillation des Falleninhalts über Natrium ergab 2,7 g Alken 118.

Ausbeute: 59% d.Th.

Reinheit: 97,5%

Sdp.: 96-100°C

IR(CDCl₃): 3070, 3000, 2940, 2860, 1610, 1460, 1380, 1300,
1100, 1050, 1015 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 5,70; 1 H; Dublett von Tripletts J = 6 und 2,5 Hz

δ = 5,25; 1 H; Dublett von Tripletts J = 6 und 2,5 Hz

δ = 2,25; 2 H; Multiplett

δ = 1,87; 2 H; aufgesp. Triplet J = 8 Hz

δ = 0,65; 4 H; breites Singulett

10.4.6.4. Spiro(2,4)heptan-5-ol (119) ⁷⁸⁾

Die Hydroborierung von 118 erfolgte analog 10.1.2.

Ansatz:

2,6 g Alken 118 (27,6 mmol)

3,3 g Natriumborarat (87,2 mmol)

11 ml Bortrifluorid-Etherat (ca. 90 mmol)

Ausbeute: 3,3 g

Rohprodukt:(AGC 157 m Marlophen, 120°C) t_R(116) = 32,6 min, 3,2%; t_R(119) = 38,5 min, 88,8%; zwei unbekannte Produkte zusammen 8%. (korr. Ausbeute: 94%)

IR(CDC1₃): 3620, 3450, 3080, 3000, 2950, 2870, 1435, 1390,
1345, 1150, 1050, 1015 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDC1₃) 80 MHz

δ = 3,95; 1 H; aufgesp. Quintett J = 4 Hz

δ = 1,30-2,14; 7 H; komplex, zusammen mit (-OH)

δ = 0,13-0,70; 4 H; komplex

10.4.6.5. 5-Methoxyspiro(2,4)heptan (98)

Die Veretherung von 119 erfolgte analog 5.2.

Ansatz:

0,2 g Alkohol 119 (1,8 mmol)

0,2 g Natriumhydrid (55-60%ig in Mineralöl)

3 ml Methyljodid (48 mmol)

5 ml abs. Ether

Die Isolierung von 98 erfolgte mittels präp. GC (5 m Carbowax, 70°C, t_R = 57,5 min), wobei eine Reinheit von 99,9% erreicht wurde.

IR(CCl₄): 3070, 2990, 2930, 2870, 2820, 1450, 1365, 1215,
1100, 1010, 955 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDC1₃) 80 MHz

δ = 3,95; 1 H; aufgesp. Quintett J = 7 Hz

δ = 3,30; 3 H; Singulett

δ = 1,25-2,15; 6 H; komplex

δ = 0,15-0,65; 4 H; komplex

Elementaranalyse: C₈H₁₄O (126,20)

Ber.: C 76,14 H 11,18

Gef.: C 76,05 H 11,13

11. Synthesen und Reaktionen zu 3.6.

11.1. Synthese von N-Nitroso-N-(1-(4,4-dideutero-3-buten-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (120)

11.1.1. $^2\text{H}_2$ -Methylenjodid ⁹⁸⁾

Ausgehend von 50,0 g Methylenjodid (187 mmol) wurde nach Lit.:⁹⁸⁾ mit 30,0 g Deuteriumoxid, 22,5 g Natriumjodid (150 mmol) und 9,0 g Natriummethanolat (167 mmol) in 50 ml abs. 1,4-Dioxan der H-D-Austausch vorgenommen. Das so gewonnene Material wurde mit 25,0 g Deuteriumoxid, 18,7 g Natriumjodid und 7,5 g Natriummethanolat in 42 ml 1,4-Dioxan erneut behandelt.

Ausbeute: 27,0 g (54% d.Th.)	Lit.: ⁹⁸⁾ 61%
Sdp.: 64-65°C/12 Torr	Lit.: ⁹⁸⁾ 69-70°C/15 Torr

^1H -NMR: (CCl_4) 60 MHz mit CHCl_3 als innerem Standard:	
ca. 96,5% Atom% D	Lit.: ⁹⁸⁾ 96,3% Atom% D

11.1.2. 1-(4,4-Dideutero-3-buten-1-yl)cyclopropancarbon-säuremethylester (130)

Nach der Methode von Hasselmann ⁹⁸⁾.

Magnesiumamalgam aus 700 g Quecksilber (51,8 ml) und 2,1 g Magnesium (86,4 mmol) wurde unter Stickstoff mit 70 ml abs. Ether überschichtet. Unter Rühren tropfte man langsam eine Lösung von 10,5 g CD_2J_2 (38,7 mmol) und 5,5 g Aldehyd 88 (35,0 mmol) in 90 ml Ether zu. 15 min nach beendeter Zugabe zeigte ein analytisches GC (44 m OV 101, 140°C, t_R (130)=10 min) vollständigen Umsatz und das Auftauchen von zwei Nebenprodukten an (t_R = 8,3 min, 8,7%; t_R = 8,4 min, 4,5%).

Man goß vom Bodenkörper ab und digerierte den Rückstand dreimal mit 50 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden erst mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel destillierte man über eine Kolonne ab.

Ausbeute: 1,5 g

Reinheit: 83% korr. Ausbeute: 23%

Zur Spektroskopie wurde eine kleine Menge mittels präp. GC (1 m SE 30, 80°C, t_R = 15 min) abgetrennt.

Reinheit: 99,6%

Im folgenden sind nur die Unterschiede zur undeuterten Verbindung angegeben.

IR(Film): 2300 ($=CD_2$), 2210 ($=CD_2$), 1600 (C=C), 735 cm^{-1}

1H -NMR: ($CDCl_3$) 80 MHz

δ = 5,8; 1 H; breites Signal

Signale für die restlichen Vinylprotonen fehlen vollständig, Multipllett bei δ = 2,05-2,45 zeigt weniger Feinaufspaltung

11.1.3. 1-(4,4-Dideutero-3-buten-1-yl)cyclopropancarbon-säure (131)

Die Verseifung von 130 erfolgte analog 10.1.5.

Ansatz:

1,45 g Ester 130 (ca. 9,2 mmol)

2,5 g Kaliumhydroxid (45,0 mmol)

15 ml 50%ige wäßrige Methanol-Lösung

Ausbeute: 0,95 g (73% d.Th.)

Reinheit nach Verestern einer analytischen Menge mit Diazomethan: 83%.

Das IR-Spektrum entspricht im wesentlichen dem der undeuterten Verbindung; auf eine Interpretation bezüglich Isotopenmarkierung wurde wegen der geringen Reinheit der Probe verzichtet.

$^1\text{H-NMR}$: (CCl_4) (D-entkoppelt) 80 MHz

$\delta = 5,5$; 1 H; Triplet $J = 6$ Hz

Signale der ω -Vinylprotonen fehlen

Multiplett bei $\delta = 2,10$ - $2,45$ zeigt weniger Feinaufspaltung

11.1.4. N-(1-(4,4-Dideutero-3-buten-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (132)

Der Curtius-Abbau erfolgte analog 10.1.6.

Ansatz:

0,90 g Säure 131 (6,3 mmol)

0,78 g Triethylamin (7,7 mmol)

0,95 g Chlorameisensäureethylester (8,8 mmol)

0,65 g Natriumazid (10 mmol)

Ausbeute: 0,84 g gelbes Öl

Reinheit: 78%

Die Reinigung des Carbamats erfolgte mittels HPLC (Säule: 20 cm Si 60, 5 μm ; Durchfluß: 5 ml/min; Laufmittel: n-Hexan/Ether = 8/2; $t_R = 27,5$ min).

Es wurden 0,61 g Carbamat mit 94%iger Reinheit erhalten.

Ausbeute: 57% (nach HPLC-Trennung)

IR(Film): Unterschiede zur undeutierten Verbindung:

2300 ($=\text{CD}_2$), 2210 ($=\text{CD}_2$), 1600 (C=C), Bande bei
910 cm^{-1} fehlt.

^2H -NMR: (CCl_4) 250 MHz

ein breites Signal bei $\delta = 5$ ppm

11.1.5. N-Nitroso-N-(1-(4,4-dideutero-3-buten-1-yl)cyclopropyl)carbamidsäuremethylester (120)

Die Nitrosierung erfolgte wie unter 7.1.3.

Ansatz:

0,6 g Carbamat 132 (3,5 mmol)

0,8 g wasserfreies Natriumacetat (9,7 mmol)

0,4 ml N_2O_4 (6,2 mmol)

Säureazidbande: 2120 cm^{-1} Isocyanatbande: 2240 cm^{-1}

Ausbeute: 0,31 g gelbes Öl (44% d.Th. nach Reinigung wie
unter 10.1.7.)

IR(CCl_4): 3080, 3000, 2950, 2850, 2300, 2110, 1730, 1600,
1525, 1490, 1440, 1340, 1260, 1220, 1190, 1120,
1070, 1040, 950, 910 cm^{-1}

11.1.6. Präparative Desaminierung von 120

0,25 g Nitrosocarbamat 120 (1,25 mmol) und 1,9 g wasser-
freies Kaliumcarbonat (13,7 mmol) wurden 4 h in 15 ml
Methanol gerührt. Man verdünnte mit 200 ml Wasser, sättig-
te mit Kochsalz und schüttelte viermal mit 3 ml n-Pentan

aus. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde gaschromatographisch untersucht.

157 m Marlophen, 80°C

t_R (min)	Substanzen	rel. %
17,8	D ₂ - <u>95</u>	13,8
18,4	Dimethylcarbonat	-
18,9	D ₂ - <u>94</u>	1,3
23,9	D ₂ - <u>96</u>	4,6
25,4	D ₂ - <u>97</u>	1,3
26,1	<u>129</u>	75,3
32,3	D ₂ - <u>93</u>	3,8

Zusätzliche Peaks: t_R = 19,9 min; 21,5 min; 23,2 min; je < 2%

Die n-Pentan-Phase wurde an einer 30 cm Vigreux-Kolonne eingengt und das Hauptprodukt mittels präp. GC (1 m SE 30, 40°C, t_R = 24,5 min) abgetrennt, wobei eine Reinheit von 99,3% erreicht wurde.

Spektroskopische Daten von 6,6-Dideutero-2-methoxymethyl-1,5-hexadien (129):

IR(CDCl₃): 1654 (C=C), 1595 (C=C) cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 5,83; 1 H; breites Signal

δ = 5,05; 1 H; Multiplett

δ = 4,95; 1 H; Multiplett

Die restlichen Signale sind mit denen der undeutierten Verbindung 92 identisch.

²H-NMR: (CCl₄) 250 MHz, CDCl₃ als innerer Standard

δ = 4,6-5,3; breites aufgespaltenes Signal, keine weiteren Signale !

12. Synthesen und Reaktionen zu 3.7.

12.1. Synthese von 2-Methylen-5-hexen-1-amin (133)

12.1.1. 2-Brommethyl-1,5-hexadien (136)

In eine Lösung von 2,0 g 2-Methylen-5-hexen-1-ol (105) (17,8 mmol) (Vergl. 10.4.4.1.) in 50 ml abs. Ether tropfte man unter Stickstoff 1,7 g Phosphortribromid (6,3 mmol) in 5 ml Ether so zu, daß die Temperatur (Innenthermometer) -5°C nicht überschritt. Nach beendeter Zugabe rührte man 4 h bei Raumtemperatur. Überschüssiges Phosphortribromid wurde dann durch Zugabe von Wasser hydrolysiert und die Reaktionsmischung zweimal mit 25 ml Wasser und einmal mit 25 ml Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen.

Ausbeute: 2,58 g (83% d.Th.)

Reinheit: 98,8% (Rest Alkohol 105)

Da sich das Bromid 136 leicht zersetzte, verzichtete man auf eine Elementaranalyse.

IR(Film): 3060, 2980, 2960, 2910, 2830, 1640, 1435, 1415,
1210, 990, 910, 725 cm⁻¹

¹H-NMR: (CCl₄) 60 MHz

δ = 5,3-6,1; 1 H; Multiplett (eigentlich Dublett von Dubletts von Triplets, Auswertung der Kopplungskonstanten wegen schlechter Auflösung nicht möglich)

δ = 4,7-5,2; 4 H; komplex

δ = 3,9; 2 H; Singulett

δ = 1,0-2,6; 4 H; komplex

12.1.2. 2-Methylen-5-hexen-1-azid (138)

In eine Lösung von 2,0 g Lithiumazid* (41,0 mmol) in 8 ml abs. Methanol gab man 2,2 g Bromid 136 (12,6 mmol) (leicht exotherme Reaktion) und rührte über Nacht. Man verdünnte mit 40 ml Wasser, sättigte mit Natriumchlorid und extrahierte viermal mit 25 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen wurden mit 10 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen.

Ausbeute: 1,34 g (78% d.Th.)

Reinheit: 100%

IR(Film): 3060, 2980, 2960, 2910, 2830, 2080, 1640, 1440,
1415, 1330, 1285; 1245, 1190, 995, 910 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (CCl_4) 60 MHz

δ = 5,4-6,1; 1 H; Multiplett (eigentlich Dublett von Dubletts von Triplets)

δ = 4,8-5,2; 4 H; komplex

δ = 3,7; 2 H; breites Singulett

δ = 1,9-2,5; 4 H; komplex

12.1.3. 2-Methylen-5-hexen-1-amin (133)

In die stark gerührte Suspension von 1,5 g Lithiumaluminiumhydrid (39,5 mmol) in 150 ml abs. Ether gab man zügig 1,34 g Azid 138 (9,8 mmol) und rührte 0,5 h bei Raumtemperatur. Man hydrolisierte zunächst mit feuchtem Ether und dann mit Wasser. Nach Absaugen vom Aluminiumhydroxid trocknete man über Kaliumcarbonat und destillierte den Ether über eine 30 cm Vigreux-

* Ich danke Herrn Dipl.Chem. G. Hellwig für freundliche Überlassung.

Kolonne ab. Die Reinheit des Amins in der Etherlösung war nach analytischer GC-Untersuchung 94%ig (44 m OV 101, 70°C, $t_R = 22,4$ min). Die Isolierung des Amins erfolgte mittels präp. GC (1 m SE 30, 60°C, $t_R = 12,5$ min), wobei eine Reinheit von 99,6% erreicht wurde.

IR(Film): 3340, 3260, 3160, 3080, 3060, 2990, 2930, 1635, 1575, 1440, 1295, 1045, 995, 896 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (C_6D_6) 80 MHz

$\delta = 5,85$; 1 H; weiter aufgesp. Dublett von Dubletts von Tripletts $J = 17$; 10 und 6 Hz

$\delta = 5,15$; 5,08; 4,96; 4 H; Multiplett

$\delta = 3,05$; 2 H; breites Singulett mit Feinaufsp.

$\delta = 1,9-2,4$; 4 H; komplex

$\delta = 0,67$; 2 H; Singulett ($-\text{NH}_2$)

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$ (111,19)

Ber.: C 75,62 H 11,79 N 12,60

Gef.: C 75,60 H 11,78 N 12,68

12.2. Diazotierung von 133

0,1 g des Amins 133 (0,9 mmol) wurden in 50 ml Wasser gegeben und durch Zutropfen von 1N Perchlorsäure gelöst ($\text{pH} = 2$). Man gab eine Lösung von 0,15 g Natriumnitrit (2,2 mmol) in 1 ml Wasser zu und stellte den pH -Wert mit 1N Perchlorsäure auf 3,4. Dann wurde mit 5 ml Ether überschichtet und 4 h bei dauernder pH -Kontrolle gerührt (Abweichungen wurden mit Säure- oder Nitrit-Zugabe korrigiert). Man trennte die organische Phase ab, sättigte die wäßrige Phase mit Kochsalz und extrahierte dreimal mit 10 ml Ether.

Die vereinigten Etherphasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert, über Magnesiumsulfat getrocknet und an einer Vigreux-Kolonne auf ca. 10 ml eingeeengt. Zur Zerstörung von Salpetrigsäureestern erhitze man mit einer Spatelspitze Lithiumaluminiumhydrid 30 min unter Rückfluß, hydrolisierte und saugte vom Aluminiumhydroxidniederschlag ab. Es wurde dreimal mit 10 ml Ether nachgespült und die vereinigten Etherphasen nach Trocknen über Magnesiumsulfat auf 1-2 ml eingeeengt.

GC-Analyse: 44 m OV 101, 70°C

vor Alanatreduktion

t_R (min)	Substanzen	rel. %
27,0	<u>105</u>	95,1
31,4	<u>104</u> (Vergl. 10.4.5.4.)	4,9

nach Alanatreduktion

Substanzen	44 m OV 101 70°C, t_R (min)	: rel. %	101m Marlophen+ KOH, 80°C, t_R (s)	: rel. %
<u>105</u>	27,0	96,4	775	96,7
<u>104</u>	31,4	3,6	932	3,3

12.3. Synthese von 6-Methyl-2-methylen-5-hepten-1-amin (134)

12.3.1. Cyclopropan-carbonsäureethylester (140)⁶⁸⁾

50 g Cyclopropan-carbonsäure (21) (0,58 mol) wurden mit 80 ml CCl_4 , 60 ml Ethanol und 1,5 g p-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten der Reaktionsmischung wusch man mit Natriumhydrogencarbonat-, Kochsalz-Lösung und Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 58,6 g (88% d.Th.)

Sdp.: 133-135°C

Lit.:¹⁰³⁾ 129-133°C

12.3.2. 1-Brom-4-methyl-3-penten (141) ⁸⁹⁾

In 1,5 l abs. Ether mit 29,9 g Magnesium (1,23 mol) wurde unter Eiskühlung solange Methylbromid eingeleitet, bis alles Magnesium abreagiert war. Anschließend tropfte man 57,2 g Cyclopropancarbonsäureethylester (140) (0,5 mol) in 200 ml abs. Ether langsam zu. Nach beendeter Zugabe erhitzte man 2 h unter Rückfluß. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde so langsam in gerührte, kalte (0°C) Schwefelsäure (150 ml konz. Schwefelsäure und 300 ml Wasser) gegeben, daß die Temperatur 10°C nicht überschritt. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 30 min, trennte die Etherphase ab und extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit 200 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumhydrogencarbonat- und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Man trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel ab. Anschließend fraktionierte man.

Ausbeute: 61 g (75% d.Th.)	Lit.: ⁸⁹⁾ 70-77%
Sdp.: 125-129°C	Lit.: ⁸⁹⁾ 55°C/16 Torr

12.3.3. 6-Methyl-2-methylen-5-hepten-1-ol (135)

Die Darstellung erfolgte analog 5.1.

Ansatz:

1M Grignard-Lösung in Ether aus 44 g Bromid 141 (270 mmol) und 10 g Magnesium (411,5 mmol)
7,53 g Propargylalkohol (36) (134,5 mmol)
2,6 g Kupfer(I)jodid (13,6 mmol) in 150 ml Ether

Ausbeute: 9,6 g (51% d.Th.)
Reinheit: 93%
Sdp.: 87-90°C/8 Torr

Zur Spektroskopie wurde eine Probe mittels präp. GC (3 m OV 101, 130°C, $t_R = 28$ min) getrennt, wobei eine Reinheit von 99,9% erreicht wurde.

IR(CDCl₃): 3600, 3450, 3070, 2960, 2910, 2850, 1645, 1435, 1375, 1250, 1220, 1195, 1050, 1010 cm⁻¹

¹H-NMR: (CDCl₃) 80 MHz

δ = 5,15; 1 H; Multiplett

δ = 5,05; 4,90; 2 H; Multiplett

δ = 4,05; 2 H; breites Singulett mit Feinaufsp.

δ = 2,0-2,30; 4 H; komplex

δ = 1,70; 4 H; breites Singulett, zusammen mit (-OH)

δ = 1,60; 3 H; breites Singulett

Elementaranalyse: C₉H₁₆O (140,23)

Ber.: C 77,09 H 11,50

Gef.: C 76,94 H 11,46

12.3.4. 2-Brommethyl-6-methyl-1,5-heptadien (137)

Die Darstellung von 137 erfolgte analog 12.1.1.

Ansatz:

3,0 g Alkohol 135 (21,4 mmol)

1,94 g Phosphortribromid (7,2 mmol)

Ausbeute: 3,4 g (78% d.Th.)

Das Bromid 137 zersetzte sich rasch bei Raumtemperatur unter Schwarzfärbung. Auf eine Elementaranalyse wurde deshalb verzichtet.

IR(CCl₄): 3080, 2970, 2930, 2860, 1640, 1440, 1375, 1210, 1150, 1100, 980, 910 cm⁻¹

$^1\text{H-NMR}$: (CCl_4) 60 MHz (TMS extern)

δ = 4,9-5,3; 3 H; komplex

δ = 3,9; 2 H; Singulett

δ = 2,0-2,5; 4 H; komplex

δ = 1,8; 3 H; Singulett

δ = 1,6; 3 H; Singulett

12.3.5. 6-Methyl-2-methylen-5-hepten-1-azid (139)

Die Darstellung erfolgte analog 12.1.2.

Ansatz:

3,0 g Bromid 137 (14,8 mmol)

2,0 g Lithiumazid (41 mmol)

8 ml Methanol

Ausbeute: 1,7 g (69% d.Th.)

Reinheit: 88%

IR(Film): 2095 cm^{-1} Azidbande

12.3.6. 6-Methyl-2-methylen-5-hepten-1-amin (134)

1,7 g rohes Azid 139 (ca. 10 mmol) wurden mit 1,5 g Lithium-aluminiumhydrid (39,5 mmol) in der unter 12.1.3. beschriebenen Weise reduziert. Da das rohe Amin 134 stark verunreinigt war, wurde mit 200 ml n-Pentan aufgenommen und unter Eiskühlung durch Einleiten von trockenem HCl-Gas das Hydrochlorid gefällt. Man nahm in Wasser auf, machte mit Kalilauge alkalisch und extrahierte mit Ether. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat engte man über eine Vigreux-Kolonne ein. Eine analytische GC-Untersuchung zeigte, daß das Amin 134

mit 92%iger Reinheit in der Etherphase vorlag (44 m OV 101, 100°C, $t_R = 23,7$ min).

Das reine Amin 134 (99,9%ig) wurde mittels präp. GC (1,5 m Carbowax + KOH, 90°C, $t_R = 35,5$ min) erhalten.

IR(Film): 3420, 3270, 3070, 2970, 2910, 2850, 1645, 1575, 1450, 1375, 1310, 1105, 890, 820 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$: (C_6D_6) 80 MHz

$\delta = 5,05-5,3$; 1 H; Multiplett

$\delta = 4,94$; 4,80; 2 H; Multiplett

$\delta = 3,05$; 2 H; Singulett mit Feinaufsp.

$\delta = 1,80-2,35$; 4 H; komplex

$\delta = 1,65$; 3 H; Singulett

$\delta = 1,50$; 3 H; Singulett

$\delta = 0,75$; 2 H; Singulett, ($-\text{NH}_2$)

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$ (139,24)

Ber.: C 77,63 H 12,31 N 10,06

Gef.: C 77,58 H 12,27 N 10,03

12.4. Diazotierung von 134

50 mg des Amins 134 (0,36 mmol) wurden in 25 ml Wasser analog 12.2. 24 h diazotiert.

GC-Untersuchung nach Alanat-Reduktion:

93,5 m Marlophen + KOH, 150°C (a); 44 m OV 101, 100°C (b)

Substanzen	a t_R (s)	a rel.%	b t_R (min)	b rel.%
<u>135</u>	1071	92,5	27,8	92,7
X	1143	1,5	47,8	Spur
X	1205	2,3	49,9	7,3
X	1943	3,7	-	-

13. Literaturverzeichnis

Abkürzungen der Zeitschriften:

Ann:	Justus Liebigs Annalen der Chemie
JACS:	Journal of the American Chemical Society
JCS:	Journal of the Chemical Society (London)
JOC:	Journal of Organic Chemistry
TH:	Tetrahedron
THL:	Tetrahedron Letters

Für die übrigen Zeitschriften wurden die gebräuchlichen Abkürzungen benutzt.

- 1) a) F.W. Bollinger, F.N. Hayes, S. Siegel; JACS 72, 5592 (1950)
b) R. Huisgen; Ann. 573, 163 (1951)
c) R. Huisgen, J. Reinertshofer; Ann. 575, 147 (1952)
d) C.D. Gutsche, H.E. Johnson; JACS 77, 109 (1955)
- 2) a) W. Kirmse, G. Wächtershäuser; Ann. 707, 44 (1967)
b) S.M. Hecht, J.W. Kozarich; JOC 38, 1821 (1973)
- 3) a) A. Hantzsch, M. Lehmann; Chem. Ber. 35, 897 (1902)
b) E. Müller, W. Hoppe, H. Hagenmaier, H. Haiss, R. Huber, W. Rundel, H. Suhr; Chem. Ber. 96, 1712 (1963)
c) T.K. Tandy, Jr., W.M. Jones; JOC 30, 4257 (1965)
d) R.A. Moss; JOC 31, 1082 (1966)
- 4) a) R.A. Moss, S.M. Lane; JACS 89, 5655 (1967)
b) R.A. Moss, D.W. Reger, E.M. Emery; JACS 92, 1366 (1970)
c) R.A. Moss, M.J. Landon; JACS 92, 5755 (1970)
d) W. Kirmse, H. Arold; Chem. Ber. 103, 3722 (1970)
- 5) W. Kirmse: Carbene Chemistry. 2. Aufl. Academic Press, New York 1971, S. 29
- 6) J.H. Ridd; Quart. Rev. Chem. Soc. 15, 418 (1961)
- 7) A. Streitwieser, Jr.; JOC 22, 861 (1957)
- 8) a) W. Kirmse, W.J. Baron, U. Seipp; Angew. Chem. 85, 994 (1973)
b) W. Kirmse, U. Seipp; Chem. Ber. 107, 745 (1974)

- 9) W.A. Bernett; J. Chem. Educ. 44, 17 (1967)
- 10) K. Raghavachari, R.A. Whiteside, J. A. Pople, P.v.R. Schleyer; JACS 103, 5649 (1981)
- 11) W. Kirmse, T. Engbert; Angew. Chem. 91, 240 (1979)
- 12) a) J. Rode; Diplomarbeit Bochum 1983
b) J. Rode; unveröff. Ergebnisse
- 13) R.B. Woodward, R. Hoffmann; JACS 87, 395 (1965)
Zusammenfassung in Angew. Chem. 81, 797 (1969)
- 14) B. Ciommer, W. Zummack, H. Schwarz, N.M.M. Nibbering; Org. Mass Spectrom. 17, 152 (1982) und dort zitierte Literatur
- 15) P.v.R. Schleyer, W.F. Sliwinski, G.W. VanDine, U. Schöllkopf, J. Paust, K. Fellenberger; JACS 94, 125 (1972)
- 16) C.H. DePuy; Acc. Chem. Res. 1, 33 (1968)
- 17) W. Kirmse; Angew. Chem. 88, 273 (1976)
- 18) W. Kirmse, H. Schütte; Chem. Ber. 105, 824 (1972)
- 19) W. Kirmse, H. Urbach; Chem. Ber. 105, 832 (1972)
- 20) W. Kirmse, D. Hasselmann, U. Seipp; Chem. Ber. 105, 850 (1972)
- 21) W. Kirmse, G. Voigt; JACS 96, 7598 (1974)
- 22) C.J. Collins, B.M. Benjamin et al.; JACS 79, 6160 (1957);
83, 3654, 3662 (1961); JOC 27, 3525 (1962)
- 23) Pham Van Chiem; Dissertation Bochum 1983
- 24) a) W. Kirmse, F. Scheidt; Chem. Ber. 103, 3711 (1970)
b) W. Kirmse, T. Olbricht; Chem. Ber. 108, 2616 (1975)
- 25) W. Kirmse, H. Schütte; Ann. 718, 86 (1968)
- 26) E. König, H. Musso, U.-F. Záhorszky; Angew. Chem. 84, 33 (1972)
- 27) R.M. Coates, L.A. Last; JACS 105, 7322 (1983)
- 28) P.B.D. de la Mare, C.A. Vernon; JCS 1952, 3331
- 29) W. Kirmse, K. Horn; THL 1967, 1827
- 30) W. Kirmse, H.D.v. Scholz, H. Arold; Ann. 711, 22 (1968)
- 31) T. Cohen, R.J. Ruffner, D.W. Shull, E.R. Fogel, J.R. Falck; Org. Synth. 59, 202 (1979)
- 32) a) H.C. Brown, H.M. Bell; JOC 27, 1928 (1962)
b) H.M. Bell, H.C. Brown; JACS 88, 1473 (1966)
- 33) L. Radom, J.A. Pople, P.v.R. Schleyer; JACS 95, 8193 (1973)

- 34) P.M. Warner, D. Le; JOC 47, 893 (1982)
- 35) M.F. Semmelhack, P.M. Helquist; Org. Synth. 52, 115 (1972)
- 36) K. Rode; Diplomarbeit Bochum 1982
- 37) J.G. Duboudin, B. Jousseau; J. Organomet. Chem. 168, 1 (1979)
- 38) F. Bernadou, L. Miginiac; C. R. Acad. Sci. Sér. C 280, 1473 (1975)
- 39) K. Utimoto, M. Tamura, K. Sisido; TH 29, 1169 (1973)
- 40) a) H. Blome; Dissertation Bochum 1973
b) F. Zuttermann, A. Krief; JOC 48, 1135 (1983)
c) U.H. Brinker, L. König; Chem. Ber. 116, 882 (1983)
- 41) J.E. Baldwin, G. Höfle, O.W. Lever, Jr.; JACS 96, 7125 (1974)
- 42) a) B.M. Mikhailov, Y.N. Bubnov, S.A. Korobeinikova, S.I. Frolov;
J. Organomet. Chem. 27, 165 (1961)
b) B.M. Mikhailov, Y.N. Bubnov, M.S. Gregoryan; Dokl. Vses. Konf.
Khim. Atsetilena, 4th, 1, 64 (1972); CA 83: 10227 g
c) Y.N. Bubnov, M.S. Gregoryan, A.V. Tsyban, B.M. Mikhailov;
Synthesis 1980, 902
- 43) a) T. Cohen, J.R. Matz; JACS 102, 6900 (1980)
b) T. Cohen, J.R. Matz; THL 1981, 2455
- 44) E.J. Corey, M. Petrzilka; THL 1975, 2537
- 45) N.J. Demjanov; Chem. Ber. 40, 4393 (1907)
- 46) S. Sarel, M.S. Newman; JACS 78, 5416 (1956)
- 47) Übersicht: G. Piancatelli, A. Scettri, M. D'Auria; Synthesis 1982,
245
- 48) J.B. Sieja; JACS 93, 130 (1971)
- 49) G. Wittig, U. Schöllkopf; Org. Synth. V, 751 (1973)
- 50) E. Ceppi, W. Eckhardt, C.A. Grob; THL 1973, 3627
- 51) J.D. Cox, G. Pilcher; "Thermochemistry of Organic and Orano-
metallic Compounds", Academic Press; London 1970
- 52) P.v.R. Schleyer, J.E. Williams, K.B. Blanchard; JACS 92, 2377 (1970)
und dort zitierte Literatur
- 53) J.F. Bunnett; Angew. Chem. 74, 731 (1962)
- 54) a) B.R. Ree, J.C. Martin; JACS 92, 1660 (1970)
b) V. Buss, R. Gleiter, P.v.R. Schleyer; JACS 93, 3927 (1971)
c) D.S. Kabakoff, E. Namanworth; JACS 92, 3234 (1970)

- 55) a) W. Kirmse, F. Scheidt; Angew. Chem. 83, 251 (1971)
b) W. Kirmse, H. Jendralla; Chem. Ber. 111, 1873 (1978)
c) A. Kemp-Jones, N. Nakamura, S. Masamune; JCS Chem. Commun. 1974, 109
- 56) M. Grignon-Dubois, J. Dunoguès, R. Calas; Synthesis 1976, 737
- 57) D.J. McAdoo, F.W. McLafferty, T.E. Parks; JACS 94, 1601 (1972)
- 58) E. Taskinen; J. Chem. Thermodyn. 6, 345 (1974)
- 59) D. Seyferth, H.M. Cohen; J. Organomet. Chem. 1, 15 (1963)
- 60) J.S. Neck; Org. Synth. I, 126 (1973)
- 61) M. Hanack, H.-M. Ensslin; Ann. 713, 49 (1968)
- 62) R.H. Mazur, W.N. White, D.A. Semenow, C.C. Lee, M.S. Silver, J.D. Roberts; JACS 81, 4390 (1959)
- 63) P.v.R. Schleyer, G.W. Vandine; JACS 88, 2321 (1966)
- 64) M. Bertrand, G. Leandri, A. Meou; TH 37, 1703 (1981)
- 65) D. Gagnaire; Bull. Soc. Chim. Fr. 1960, III, 1813
- 66) J.A. Hirsch, A.A. Jarmas; JOC 43, 4106 (1978)
- 67) M.T. Reetz, W.F. Maier; Ann. 1980, 1471
- 68) W.H. Perkin; Chem. Ber. 18, 1734 (1885)
- 69) C. Wentrup; "Reaktive Zwischenstufen Bd. II", Thieme Verlag Stuttgart 1979
- 70) B. Giese, P. Mazumdar; Chem. Ber. 114, 2859 (1981)
- 71) J. March; "Advanced Organic Chemistry", McGraw Hill Kogakusha, LTD, Tokyo 1977
- 72) D.J. Coughlin, R.G. Salomon; JOC 44, 3784 (1979)
- 73) a) B. Rickborn, M.T. Wuesthoff; JACS 92, 6894 (1970)
b) A. Sonoda, I. Moritani, J. Miki, T. Tsuji, S. Nishida; Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 1777 (1972)
- 74) R. Köster, S. Arora, P. Binger; Synthesis 1971, 322
- 75) A.T. Bottini, L.J. Cabral; TH 34, 3187 (1978)
- 76) P. Sandkühler; Dissertation Bochum 1979
- 77) D.E. Applequist, J.A. Landgrebe; JACS 86 (1964)
- 78) W.G. Dauben, J.L. Chitwood; JACS 90, 3835 (1968)
- 79) C.D. Poulter, C.-H.R. King; JACS 104, 1422, 1420 (1982) und dort zitierte Literatur
- 80) A. Bondi; J. Phys. Chem. 68, 441 (1964)
- 81) J.A. Hyatt; JOC 48, 129 (1983)

- 82) a) P. Yates, P. Eaton; THL 11, 5 (1960)
b) R.C. Cookson, J. Hudec, R.O. Williams; THL 22, 29 (1960)
- 83) R. Breslow, J.M. Hoffman, Jr.; JACS 94, 2110 (1972)
- 84) S. Itô, I. Itoh, Y. Fujise, T. Nakatsu, C.A. Senkler, P.v.R. Schleyer; Bull. Chem. Soc. Jap. 51, 2379 (1978)
- 85) R.B. Woodward, T.J. Katz; TH 5, 70 (1959)
- 86) W.v.E. Doering, W.R. Roth; TH 18, 67 (1962)
- 87) R.K. Hill, N.W. Gilman; Chem. Comm. 1967, 619
- 88) C.D. Ritchie, P.O.I. Virtanen; JACS 95, 1882 (1973)
- 89) W. Biernacki, A. Gdula; Synthesis 1979, 37
- 90) J.C.M. Stirling; Angew. Chem. 80, 634 (1968)
- 91) D. Hasselmann; Chem. Ber. 107, 3486 (1974)
- 92) R. Malherbe, H. Dahn; Helv. Chim. Acta 57, 2492 (1974)
- 93) F.A. Settle, M. Haggerty, J.F. Eastham; JACS 86, 2076 (1964)
- 94) T.J. DeBoer, H.J. Backer; Org. Synth. IV, 943 (1963)
- 95) R. Scarpatti, D. Sica, C. Santacroce; TH 20, 2735 (1964)
- 96) Die Verbindung wird ohne nähere Charakterisierung erwähnt.
E. Taskinen, V.-M. Mukkala; TH 38, 613 (1982)
- 97) E. Le Goff; JOC 29, 2048 (1964)
- 98) H.C. Brown; Org. Reactions 13, 1 (1963)
- 99) Organikum; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, 15. Aufl.
- 100) J.K. Crandall, R.J. Seidewand; JOC 35, 697 (1970)
- 101) Aldrich IR Spectra, 10 B, Sec. Ed., Aldrich Chemical Company, USA 1975
- 102) R.D. Stolow, T. Groom; THL 1968, 5781
- 103) Det. of Org. Structures by Physical Methods, Vol. I, Academic Press, New York 1955, S. 575-582

Danksagungen

Herrn Dr. F. Scheidt und Herrn H. Raskopf danke ich für ihre Unterstützung bei gaschromatographischen Problemen,

Herrn Dr. R. Siegfried für die Anleitung bei der Durchführung von HPLC - Trennungen,

Herrn Dr. W. Dietrich und Mitarbeiterinnen sowie Herrn J. Hartmann für die Aufnahme von NMR - Spektren,

Frau G. Diehr und Frau H. Markus für die Reinigung der Laborgeräte.

L e b e n s l a u f

Name: Klaus Rode

Geboren: 3. April 1955 in Essen als Sohn der Eheleute
Wilhelm und Helma Rode, geb. Schulz

Familienstand: verheiratet

Schulausbildung: April 1962 - April 1966
Berliner Volksschule, Essen
April 1966 - Juni 1974
Alfred-Krupp-Schule in Essen
Abitur: 7. Juni 1974

Bundeswehr: 1. Oktober 1974 - 30. September 1976

Studium: Beginn des Chemiestudiums:
1. Oktober 1976 an der Ruhr-Universität,
Bochum
Vordiplom: 6. Oktober 1978
Diplom: 8. Juni 1982
stud. Hilfskraft seit Oktober 1981
wiss. Mitarbeiter seit Dezember 1983

